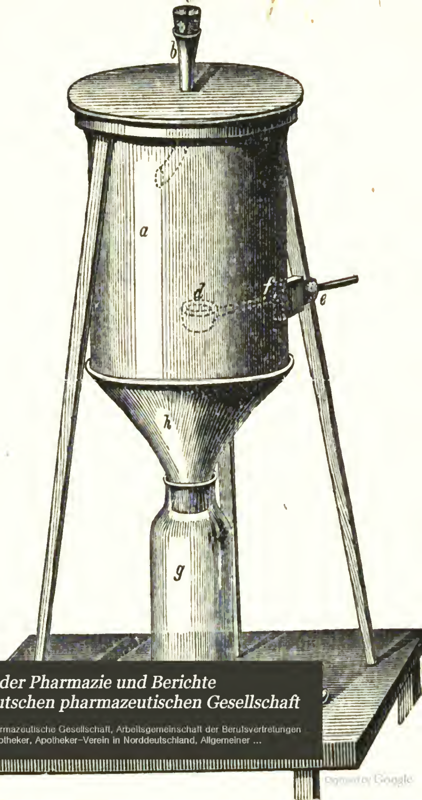


Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, Arbeitsgemeinschaft der Berufsvertretungen Deutscher Apotheker, Apotheker-Verein in Norddeutschland, Allgemeiner ...

Digitized by Google

Digitized by Google

Chemistry Library
RS
1
.A89
v. 175-176

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Eine Zeitschrift
des
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

XVI. Jahrgang.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.

Digitized by Google

22026

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXXV. Band.
Der ganzen Folge CLXXV. Band.

Unter Mitwirkung der Herren
Begemann, Boehnke-Reich, Bonnewyn, Feldmann, Geuther, Hallier, Hampe, Heräus, Hirschberg, Kraut, Landerer, Löhr, Rammelsberg, Rieckher, Schacht, Ulex, Wittstein

herausgegeben
von

L. Bley und **H. Ludwig.**

H. Rose'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.

Digitized by Google

Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

I. Biographie.

Seite

Heinrich Rose; von Rammelsberg ... 1

II. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Bericht über die auf die Preisfrage der Hagen-Bucholz'schen Stiftung pro $18^{64}/_{65}$ eingegangene Abhandlung aus Coblenz 19

Neue Preisaufgabe der Hagen-Bucholz'schen Stiftung für die Gehülfen für das Jahr $18^{65}/_{66}$ ... 25

Bericht über die Preisfrage der Lehrlinge ... 26

Preisaufgabe für die Zöglinge der Pharmacie für das Jahr $18^{65}/_{66}$ 28

Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren. I. Ueber die Essigsäure; von A. Geuther ... 29

Ueber die verschiedenen Methoden der quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium und über ihre Anwendbarkeit bei der Untersuchung verschiedener Opiumsorten; von Dr. C. Schacht, Apotheker in Berlin ... 50

Ueber Verbreitung des Kupfers im Thierreiche; von G. H. Ulex 72

Zur sanitätspolizeilichen Revision technischer Gewerbestätten; von A. Hirschberg in Sondershausen ... 80

Beiträge zur Toxikologie; mitgetheilt von C. Begemann in Hannover ... 112

Zur Hebung der Pharmacie ... 113

III. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Naturproducte der Jonischen Inseln; von Dr. X. Landerer... 115

Vulkanische Insel Mylos und eine Theiotherme daselbst; von Demselben ... 118

Ueber die Schlacken des Laurion-Gebirges; von Demselben... 121

IV. Monatsbericht.

Verwendung von Oel zu hydraulischen Cementen S. 123. — Kitt, der in Wasser und Feuer aushält 123. — Diamantkitt 124. — Collodium als Firniss 124. — Künstliches Kautschuk 124. — Siccatif für Oelfarben 125. — Auflösung von Harzen, namentlich von Copal, in Aceton zur Herstellung geistiger Firnisse 125. — Bereitung des sogenannten Ostindischen Pflanzenpapiers, eines guten Klebmittels 126. — Tinte zum Zeichnen der Wäsche 126. — Bleichen der Leinwand mittelst Chlor 127. — Mittel gegen das Verfaulen des Holzes

Seite
127. — Reinigung dumpfer Keller, an deren Wänden und Fussböden sich Schimmel bildet 128. — Bierhefe Jahre lang aufzubewahren 128. — Das Kochen der Erbsen, Linsen und Bohnen 128. — Die beim Einpökeln von Fleisch mit Salz gewonnene Flüssigkeit 129. — Die Reuleaux'sche Presse 129. Glasscheiben mit einem krystallinischen Ueberzuge zu versehen 130. — Ueber Rauch verzehrende Feuerungsanlagen 130. — Zündmasse für Zündnadelgewehre 132. — Zündpillen für Zündnadelgewehre 133. — Anwendung des Drummond'schen Kalklichtes 133. — Vorschriften der Ingredienzien zu schönen bengalischen Flammen 134. — Pyropapier (Düppelpapier) 135. — Ueber Erkennung einer Asche, als von Papiergeld herrührend 136. — Harzleim für Papierfabrikation 137. — Borax, Glycerin und Quillayrinde zur Wäschereinigung 137. — Ueber die sicherste und wirksamste Methode, Rostflecke aus weissen leinenen und baumwollenen Geweben zu entfernen 139. — Weissfärben der Wolle 139. — Untersuchung eines englischen Siegellacks 140. — Tabakverbesserung nach Rabe 140. — Constitution der Materie 141. — Einfluss von Ebbe und Fluth auf die Rotation der Erde und die mittlere Bewegung des Mondes 141. — Durch Cohäsion hervorgebrachte Flüssigkeitsfiguren 141. — Bewegung der Eugensäure auf der Oberfläche des Wassers 141. — Gewicht eines Flüssigkeitstropfens, der sich unter verschiedenen Umständen bildete 142. — Neues Quecksilber-Barometer 142. — Untersuchungen über das Vacuum 142. — Neue Methode, um das specifische Gewicht der festen Körper zu bestimmen 144. — Neue Methode, die specifische Wärme der Gase unter constantem Volumen zu bestimmen 144. — Natur der wärmeerzeugenden Schwingungen 145. — Ursache der durch Tension fester Körper hervorgebrachten Abkühlung 145. — Strahlende Wärme 145. — Klima der Erde zur paläozoen Zeit 146. — Physikalische Ursache der Eiszeit 146. — Temperaturänderungen, welche durch Mischen verschiedenartiger Flüssigkeiten entstehen 146. — Elektrische Eigenschaften des Pyroxylins 149. — Elektrisches Tourniquet 149. — Elektrische Verhältnisse der in geschmolzene Substanzen getauchten Metalle 149. — Reduction der Metalloxyde durch den elektrischen Strom 150. — Constante galvanische Batterie 151. — Telegraphendrähte als Wetteranzeiger 151. — Elektrisirmaschine mit Schwefelscheiben 151. — Elektromagnete mit nicht isolirten Drahtwindungen 152. — Elektrochemisches Zuspitzen von Metalldrähten 152. — Elektrische Fische 153. — Verbrennung durch unsichtbare Strahlen 154. — Spectren der Gase und der weissglühenden Dämpfe 155. — Spectralanalytische Beobachtungen an Lösungen von Substanzen 155. — Katalytische Erscheinungen 156. — Filtriren bei Luftabschluss 157. — Asbest bei Destillationen 158. — Einfluss des Ozons auf Krankheiten 159. — Therapeutischer Nutzen der Aqua oxygenata 159. — Eigenthümlichkeit des Eises 160. — Gegenseitige Hygroskopicität zwischen Chlorcalcium und englischer Schwefelsäure 160. — Reinigungsmittel des Wassers 161. — Blei- und Kupfergehalt des Brunnenwassers 161. — Einfluss

Seite

metallener Wasserleitungsröhren auf die Beschaffenheit des Trinkwassers 162. — Bestimmung der Gase in Trinkwässern 165. — Umwandlung des Stickoxyduls in Salpetersäure und Ammoniak 165. — Reagens auf Chlor für den industriellen Gebrauch 166. — Unterscheidung organischer Körper durch ihre optischen Eigenschaften 167. — Reduction der Nitrokörper durch Zinn und Salzsäure 169. — Neue Classe organischer Stickstoffverbindungen 169. — Einwirkung von Bromwasserstoff auf mehratomige Säuren 170. — Wirknng der Jodwasserstoffsäure auf Verbindungen, die Jod snbstituirt enthalten 171. — Einwirkung von Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali auf verschiedene Alkaloide, auf Alkohol, Aether und Chloroform 173. — Neue Methode, organische Stoffe zu zerstören und dabei die Mineralbestandtheile zu gewinnen 173. — Cyanbildung 174. — Notizen über die Blausäure 175. — Verbindung von Cyanamid und Aldehyd 179. — Holzessig 180. — Einwirkung von Chlor auf Methyl 180. — Wirkung des Zinks auf eine Mischung von Methyljodür und Methyloxalat 180. — Dimethylacetal, ein Bestandtheil des Holzgeistes 182. — Neue Synthesen der Ameisensäure 183. — Ueber neue lösliche Fermente 184. — Calorische Erscheinungen bei der Alkoholgährung 186. — Weingährung 186. — Assimilation des Stickstoffs 187. — Kupfer im Biere 189.

V. Literatur und Kritik 190

Drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Theorie der Hefebildnng; von Ernst Hallier.............. 193
Untersuchnngen über einbasische Kohlenstoffsäuren. I. Ueber die Essigsäure; von A. Geuther (Fortsetzung und Schluss) 201
Ueber die quantitative Bestimmung des Amygdalins; von Dr. Rieckher in Marbach.................................. 223
Ueber die Ursache der allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen; von G. C. Wittstein.............. 242
Agriculturchemische Notizen; von Dr. H. Boehnke-Reich 248
Pharmaceutische Notizen; von C. Feldmann in Wildungen 251
Ueber die wurmtreibenden Calomel-Pastillen; von H. Bonnewyn, Apotheker in Brüssel.............................. 253
Ein Vorlesungsversuch; von K. Kraut...................... 254

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber ein in einem alten hellenischen Grabe aufgefundenes Silbergefäss und über eine schwarze Schminke; von Dr. X. Landerer.. 256
Notizen zu Volksheilmitteln im Orient; von Demselben....... 258

Seite

III. Monatsbericht.

Apparat zur Destillation im luftverdünnten Raume S. 262. — Untersuchungen über die Mineralwässer, besonders über die Ursachen ihrer heilenden Eigenschaften 264. — Ueber die Zusammenstellung der Mineralwasser-Analysen 266. — Arsengehalt der Salzsäure und Reinigung derselben 276. — Nahrungsmittel der Hefe und deren relativer Werth 278. — Fehler bei der Ablieferung des Spiritus nach dem Rauminhalt 281. — Dichtung der Spiritusfässer 281. — Rothweinverfälschung 282. — Zunahme der Säure im Biere bei freiem Luftzutritt 282. — Phosphorsäurebestimmung im Biere 284. — Untersuchung des Bieres auf Aloë 286. — Fassglasur für Bierbrauer 286. — Ein neuer Fall der Aetherbildung 286. — Allgemeine Eigenschaft der Aether 287. — Viertel-kohlensaures Aethyloxyd 288. — Ueber einige Reactionen des Monochloräthers 290. — Diäthylsulfan 292. — Triäthylsulfinjodür 293. — Ueber die acetopyrophosphorige Säure 293. — Cyanessigsäurebromid und Bromessigsäurecyanid 295. — Reinigung des Steinkohlengases von Schwefelkohlenstoff 295. — Vorsichtsmassregeln gegen Gasexplosionen 296.

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXV. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Biographie.

Heinrich Rose;

von

Rammelsberg.

Am 27. Januar 1864 verlor die Wissenschaft durch den Tod einen ihrer ältesten und thätigsten Vertreter, Heinrich Rose, dessen grosse Verdienste durch die edelsten Charaktereigenschaften des Mannes getragen und gehoben erscheinen. Sein Gedächtniss in unserm Kreise zu feiern, sei dem jüngeren Fachgenossen am heutigen Tage das Wort verstattet.

Die chemischen Arbeiten H. Rose's, welche einen Zeitraum von fast 50 Jahren umfassen, sind grösser an Zahl und Umfang, als die vieler andern Chemiker. Sie gehören ausschliesslich dem Gebiete der Chemie selbst und überwiegend dem unorganischen Theile derselben an, und sie tragen vorherrschend den analytischen Charakter, denn es tritt in allen als Hauptaufgabe die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, also das analytische Moment hervor. Dadurch haben sie das Gepräge der Abgeschlossenheit und Schärfe erhalten, welches ihnen für alle Zeiten hohen Werth verleiht und sie den ähnlichen Arbeiten der berühmtesten Zeitgenossen würdig zur Seite stellt.

In der Richtung, welche H. Rose's wissenschaftliche Thätigkeit genommen hat, spiegelt sich unverkennbar der Einfluss seines grossen Lehrers Berzelius, dessen Streben unablässig der genauen Festsetzung der Verbindungsverhältnisse zwischen den Körpern zugewendet war. Die

Arbeiten Beider sind in gleichem Grade klar, consequent und abgeschlossen, sie lassen die Resultate mit Sicherheit erkennen und gelten daher mit Recht als feste Grundlagen in dem grossen Bau des chemischen Wissens. Dennoch hat die geistige Anlage beider Männer ihren Forschungen einen andern Stempel aufgedrückt, der deutlich wird, wenn man das, was sie geleistet haben, in seiner Gesammtheit betrachtet und vergleicht, weil man alsdann erkennt, dass H. Rose das Gebiet seiner Thätigkeit enger begrenzt, den Ausbau des empirischen Theiles mit Vorliebe gefördert, hier aber auch mit aller Kraft nach erschöpfender Behandlung des Gegenstandes gestrebt hat.

Sein Name ist an die analytische Chemie für immer geknüpft und kein Anderer kann sich gleicher Verdienste um diesen Theil der Wissenschaft rühmen. Er hatte das Glück gehabt, in seiner Jugend noch Zeuge zu sein von Klaproth's Wirksamkeit, aber die Periode, in welcher der Begründer der Mineralchemie seine zahlreichen Arbeiten ausführte, war damals schon vorüber, und es ist kaum anzunehmen, dass Klaproth persönlich von wesentlichem Einfluss auf H. Rose gewesen sei. Klaproth und seine Zeitgenossen unter den Chemikern, welche eine ähnliche Richtung verfolgten, Vauquelin, Stromeyer u. A., waren, dem Entwickelungsgange der Wissenschaft gemäss, auf einer mehr einseitigen Bahn vorgeschritten; fast ausschliesslich mit den Thatsachen beschäftigt, nahmen sie geringen Antheil an der Begründung und Ausbildung der chemischen Gesetze und Theorien, welche von Lavoisier und Berthollet hervorgerufen, von Dalton, H. Davy und Berzelius später zu einem wissenschaftlichen Lehrgebäude zusammengefügt wurden.

H. Rose hat als Schüler Berzelius' in allen seinen Arbeiten davon Zeugniss gegeben, dass die Aufgabe des Chemikers über die Feststellung der Thatsachen hinausgehe, dass die Chemie mehr als eine Kunst sei, dass

die Wissenschaft den inneren Zusammenhang der Erscheinungen zu suchen und die Gesetze nachzuweisen habe, welche das chemische Verhalten der Körper zu einander beherrschen. Ein grosser Theil seiner Untersuchungen ging aus theoretischen Fragen hervor, und er hat zu verschiedenen Zeiten seine Ansichten über Gegenstände des speculativen Gebiets dargelegt und entgegenstehende bekämpft.

Wer es unternimmt, ein Bild aller Arbeiten eines der fleissigsten Chemiker zu entwerfen, die ohne Unterbrechung innerhalb eines Zeitraums von fast 50 Jahren vorliegen, und deren innerer Werth sie zu den hervorragendsten in dieser langen Periode macht, der hat die Aufgabe, die Geschichte der Wissenschaft in dieser Zeit zu schreiben. In gewissem Sinne stellen H. Rose's Arbeiten das Fortschreiten der unorganischen Chemie seit dem Jahre 1820 dar, in ihrem analytischen Theile unbezweifelt, aber für den Chemiker ist eine historische Detailzeichnung dieser Art kein Bedürfniss, denn ihm sind die Resultate im Allgemeinen sehr wohl bekannt, und alle Einzelnheiten findet er in den Annalen von Poggendorff und in den Schriften der Berliner Akademie der Wissenschaften. Für unsern Zweck genügt es, den Umfang von H. Rose's wissenschaftlicher Thätigkeit, in einen engeren Rahmen gefasst, zu schildern, den Einfluss hervorzuheben, den er auf die Entwickelung der Chemie ausgeübt hat, und dadurch sein Andenken zu feiern.

Insoweit aber die frühere Jugend und äussere Verhältnisse überhaupt auf die wissenschaftliche Laufbahn eines Mannes von wesentlichem Einfluss sind, ist auch ein Blick auf jene für die Charakteristik H. Rose's von Interesse. Er war am 6. August 1795 in Berlin geboren. Sein Vater und Grossvater, beide Valentin Rose, der Jüngere und der Aeltere, waren Apotheker, gehörten also einem Stande an, in welchem damals fast ausschliesslich die wissenschaftliche Chemie gepflegt wurde, denn die Universitäten, wenn sie auch Gelegenheit gaben, chemi-

sche Vorlesungen zu hören, entbehrten doch der öffentlichen Laboratorien, also des wesentlichsten Lehrmittels, und so waren die pharmaceutischen Laboratorien fast der einzige Ort für chemische Arbeiten. Aus ihnen sind wissenschaftliche Untersuchungen von unvergänglichem Werth hervorgegangen, die den Namen ihrer Urheber in die Welt trugen und öfters ihm einen Glanz verliehen, welcher in dem nächsten Kreise ihrer Mitbürger ungeahnt blieb. So hat Carl Wilhelm Scheele, ein Deutscher von Geburt, in Schweden Apotheker, eine einfache und unscheinbare Persönlichkeit, in dürftigen Verhältnissen und mit den geringsten Hülfsmitteln es verstanden, Entdeckungen in der Chemie zu machen, deren Zahl und Bedeutung ihn neben Priestley und Lavoisier unter die ersten Chemiker des 18. Jahrhunderts stellen, aber als die Kunde von diesen Entdeckungen in Schweden und im Auslande sich verbreitete, wussten Wenige nur, dass sie von einem armen Apotheker der kleinen Stadt Köping am Mälarsee herrührten.

Auch die beiden Vorfahren H. Rose's sind als verdienstvolle Chemiker ihrer Zeit bekannt; der Grossvater ist der Entdecker der nach ihm benannten leichtflüssigen Legirung; V. Rose d. J. aber hatte in Klaproth, der als Gehülfe in des Vaters Geschäft thätig war und nach dessen Tode die Verwaltung desselben und die Erziehung des Sohnes übernahm, ein treffliches Vorbild; ihm verdankt man die Analyse von Salzen, die erste Kenntniss des Natronbicarbonats, die Anwendung des salpetersauren Baryts zum Aufschliessen alkalihaltiger Silikate, die erste gute Feldspathanalyse, den Beweis der Abwesenheit des Schwefels im Aether, die Constatirung der Brenzweinsäure, eine Methode zur Auffindung des Arseniks u. s. w.

So war es natürlich, dass auch H. Rose sich dem Berufe zuwandte, der damals das chemische Studium in praktischer Form fast allein ermöglichte. Er trat, nachdem er den Vater schon 1807 verloren hatte, im Jahre

1812 als Lehrling in die Lichtenbergische Apotheke in Danzig ein und war Zeuge der Leiden und Drangsale, welche die Belagerung der Stadt 1813 in ihrem Gefolge hatte. Gleich vielen andern Jünglingen nahm er 1815 an dem Feldzuge gegen Napoleons wiedererstandene Herrschaft Theil, und so finden wir ihn in Paris, sehen ihn die persönliche Bekanntschaft der Koryphäen unter den französischen Chemikern, eines Berthollet, Vauquelin, Thénard, Gay-Lussac machen, welche sich damals in Arcueil zusammenfanden, im folgenden Jahre aber treffen wir ihn in einer Apotheke zu Mitau in Kurland, wo er im Umgang mit Theodor von Grotthus unzweifelhaft Anregung zu wissenschaftlichem Streben fand. Auf einer Reise über Petersburg nach Schweden im Jahre 1819 fühlte er sich in Stockholm von Berzelius in dem Grade angezogen, dass er dem praktischen Beruf entsagte, längere Zeit dort blieb und unter des grossen Chemikers Augen mit vollem Eifer sich der Wissenschaft hingab, welche seitdem die Aufgabe seines ganzen Lebens wurde. Nachdem er 1820 in Kiel mit der Dissertation: „*De Titanio ejusque connubiis*" promovirt worden und seine chemischen Arbeiten in Stockholm vollendet hatte, kehrte er 1822 nach Berlin zurück, habilitirte sich hier als Privatdocent, wurde demnächst ausserordentlicher und 1835 ordentlicher Professor. Sein wissenschaftlicher Ruf, sein Eifer als akademischer Lehrer, im Verein mit seiner edlen Persönlichkeit, zogen Tausende von Schülern herbei, denen er durch gediegene Vorträge, durch praktische Anleitung im Laboratorium Lust und Liebe zur Wissenschaft einzuflössen verstand, und die in warmer Verehrung dem unermüdlich thätigen Lehrer und Freunde zugethan waren.

Wenn man die wissenschaftlichen Arbeiten H. Rose's nach den grösseren Gebieten zu sondern versucht, denen sie angehören, so treten zunächst hervor diejenigen, welche

den Charakter von chemischen Special-Untersuchungen überhaupt haben und bei weitem zum grössten Theil unorganischer Natur sind; ihnen schliessen sich solche an, welche allgemeine und theoretische Fragen behandeln. Sodann sind es jene zahllosen Versuche, welche die qualitative und quantitative Scheidung der Körper zum Zweck haben und sich mit dem Besten von dem, was andere Chemiker auf diesem Gebiete geleistet haben, in seinem Handbuch der analytischen Chemie in systematischer Folge vereinigt finden. Es ist dieser Theil seines Wirkens allein schon von solcher Bedeutung, dass er H. Rose's Namen für immer an die Geschichte der Wissenschaft knüpft. Zahlreiche und wichtige Mineralanalysen, welche wir ihm verdanken, sind gleichsam die Belege für die praktische Gewandtheit und Schärfe in der Anwendung oft scharfsinnig erdachter analytischer Methoden.

Im Bereiche der unorganischen Chemie giebt es eigentlich keinen Körper, mit dessen Verbindungen H. Rose nicht zu irgend einer Zeit sich beschäftigt hätte, allein seine grösseren Arbeiten haben wir beim Schwefel, Phosphor, Titan, Tantal, Niob und den Verbindungen des Ammoniaks und des Wassers zu suchen.

Das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen andere Körper hat H. Rose zuerst untersucht, und insbesondere führten ihn die Verbindungen, welche aus der Einwirkung der Säure auf gewisse flüchtige Chloride entstehen, zu der Entdeckung der Acichloride. Denn bis dahin hatten die Chemiker allgemein angenommen, dass wenn ein solches Chlorid durch Wasser zersetzt, Chlorwasserstoffsäure und eine Sauerstoffverbindung des Radicals von bekannter Zusammensetzung liefert, die der Chlorverbindung daraus unmittelbar folgt, beide mithin proportionale oder analoge Verbindungen sind. H. Rose bewies aber, dass in gewissen Fällen dieser Schluss nicht richtig ist, und dass solche Chloride Sauerstoff enthalten, dass sie Verbindungen von Superchloriden und den entsprechenden Säuren der betreffenden Radicale sind, und

dass man die Chloride selbst gar nicht gekannt habe. Die erste Entdeckung dieser neuen Classe von chemischen Verbindungen, welche er Acichloride nannte, ward von ihm an der dunkelrothen flüssigen Chromverbindung gemacht, und dann zeigte er, dass die vermeintlichen Superchloride des Molybdäns und Wolframs Verbindungen von solchen mit Molybdän- oder Wolframsäure sind. Als er dann aus der wasserfreien Schwefelsäure und Chlorschwefel einen Körper darstellte, dessen Verhalten gegen Wasser verleiten könnte, ihn für ein der Säure entsprechendes Superchlorid des Schwefels zu halten, wies er auch hier eine Verbindung von Chlorschwefel und Schwefelsäure nach und zeigte dann, dass dieses Acichlorid sich mit den Acichloriden von Selen, Phosphor und Zinn zu Körpern eigenthümlicher Art verbindet, welche man aus wasserfreier Schwefelsäure und den Chloriden von Selen, Phosphor oder Zinn erhält.

Seitdem Walter, von Dumas' Ideen über Substitution geleitet, die Acichloride als Säuren ansah, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt sei, wurde die Constitution dieser Körper ein Gegenstand der Controverse, wobei H. Rose ausführlich die Gründe entwickelte, welche gegen eine Vertretung von Sauerstoff durch Chlor sprechen.

Ueberhaupt hat sich H. Rose mit den Verbindungen des Schwefels und Chlors sehr viel beschäftigt, und namentlich die Existenz von Dumas' höherer Chlorverbindung bekämpft; aber obgleich damals Berzelius seiner Beweisführung nicht beitrat, ist die Frage doch in neuerer Zeit durch Carius zu seinen Gunsten entschieden. Von grossem Interesse sind seine Versuche über die Einwirkung des Chlors auf gewisse Schwefelmetalle, denn sie haben krystallisirte Körper kennen gelehrt, welche aus flüchtigen Chloriden (z. B. von Zinn, Titan) und einem der schwefligen Säure proportional zusammengesetzten Chlorschwefel bestehen. Aus der Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Stickstoffoxyd erhielt er eine

Substanz, die er für eine Verbindung beider erklärte, was indessen ein Irrthum war, den lange nachher Brüning gefunden hat, welcher die Bildung von salpetriger und schwefliger Säure bei diesem Process nachwies. Dagegen ist fast Alles, was wir vom Verhalten der Schwefelmetalle zum Wasserstoff wissen, die Frucht von H. Rose's Erfahrungen.

Den Verbindungen des Phosphors hat er jahrelang fortgesetzte mühevolle Arbeiten gewidmet. In scharfsinniger Weise versuchte er die Zusammensetzung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs zu bestimmen, und indem er sich zu diesem Zwecke gewisser Metallverbindungen bediente, gelangte er zu einer neuen Classe von Phosphormetallen. Das Resultat dieser schönen Arbeit war die richtige Zusammensetzung jenes Gases und der Nachweis, dass seine Darstellung in gewöhnlicher Art zugleich das Auftreten von freiem Wasserstoff zur Folge hat.

Bald darauf trat Dumas mit der Behauptung hervor, das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas sei reicher an Phosphor, als das nicht selbstentzündliche aus phosphoriger Säure. H. Rose, eben im Begriff, eine Fortsetzung seiner Arbeit bekannt zu machen, hielt dieselbe zurück, wiederholte seine früheren Versuche, vermochte indessen an den Resultaten nichts zu ändern, und zeigte überdies, dass beide Gase gleich zusammengesetzt seien, die bisherige Annahme eines verschiedenen Phosphorgehalts aber in der Beimischung freien Wasserstoffs bei beiden ihre Erklärung finde. Fünf Jahre später sehen wir ihn abermals eine Fülle neuer Thatsachen in diesem Gebiete ans Licht ziehen; er studirt die unterphosphorige Säure und deren Salze, beweist, dass manche derselben beim Erhitzen selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas geben, entdeckt die reducirende Wirkung jener Säure auf die Salze edler Metalle und findet darin ein neues Hülfsmittel, die gleiche Zusammensetzung des Gases in seinen beiden Zuständen zu bestätigen. So

mussten sie ihm als das erste Beispiel von Isomerie gasförmiger Körper erscheinen, deren Elemente in gleichen relativen Mengen vorhanden und in gleichem Maasse verdichtet seien.

Als später Leverrier behauptete, es gebe nur einen gasförmigen Phosphorwasserstoff, und die Selbstentzündlichkeit rühre von der Gegenwart einer phosphorreicheren Verbindung her, die sich am Lichte in ein festes Hydrür und das reine Gas zersetze, tadelte H. Rose den Mangel an beweisenden Versuchen, und hob hervor, dass das von Phosphordämpfen befreite selbstentzündliche Gas am Lichte keinen festen Körper absetzt. Ist er nun auch nach dem Erscheinen von Paul Thénard's Arbeit, die im Wesentlichen mit der von Leverrier übereinstimmt, nicht wieder auf die Streitfrage zurückgekommen, so dürfte diese doch noch immer nicht erledigt sein, denn H. Rose hat Verbindungen von Phosphorwasserstoff mit den Chloriden von Zinn, Titan, Antimon, Arsen u. s. w. entdeckt und gezeigt, dass dieselben bei der Zersetzung durch Ammoniak das Gas im selbstentzündlichen, durch Wasser im nicht selbstentzündlichen Zustande verlieren; er hat ferner das selbstentzündliche Gas auch in hohen Kältegraden seine Natur nicht ändern gesehen, und leicht dürften noch andere Umstände gefunden werden, welche mit Thénards Angaben nicht vereinbar sind.

Das anhaltende Studium des Phosphorwasserstoffs führte schon damals H. Rose auf eine Classification der Wasserstoffverbindungen, welche den Keim zu der Lehre von der Ein- und Mehrwerthigkeit der Elemente in sich schliesst. Er hob hervor, dass die Wasserstoffverbindungen in drei Classen zerfallen: 1) die der Salzbildner, 2) die der Säure- und Basenbildner, d. h. des Sauerstoffs, Schwefels u. s. w., 3) die mit Stickstoff, Phosphor und Arsenik. Er machte auf die gleiche Volumzusammensetzung und Condensation der gasförmigen Elemente und das gleiche oder analoge chemische Verhalten der betreffenden Körper aufmerksam, und wies nach, wie mit

der Zunahme des Wasserstoffs und mit der stärkeren Verdichtung die basische Natur der Verbindung mehr hervortrete, während der Sauerstoff in umgekehrter Art mit zunehmender Menge die sauren Eigenschaften der Oxyde steigere. H. Rose charakterisirte schon damals die Kohlenwasserstoffe als eine vierte Gruppe, aber lange nachher erst entwickelte sich die Idee, dass die Radicale der Wasserstoffverbindungen dieser vier Gruppen, verschieden durch die Zahl der Verwandtschaftseinheiten, die sie ausdrücken, als ein-, zwei-, drei- und vierwerthige (atomige) zu unterscheiden seien, oder die Grundlage der Typentheorie.

Die Arbeiten über das Phosphorwasserstoffgas gaben H. Rose Anlass, die Salze der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure gründlich zu untersuchen. Was wir heute von ihrer Zusammensetzung, ihrem Wassergehalt und ihrer Zersetzung in höherer Temperatur und durch starke Basen wissen, danken wir ihm, wie er denn auch die Ansichten von Dulong und von Wurtz, die Constitution beider Säuren betreffend, gründlich erörterte. Für die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure gab er unterscheidende Reactionen und lehrte unlösliche Doppelsalze kennen, die beim Glühen phosphorsaurer Erden mit kohlensauren Alkalien entstehen.

Das Antimon, in seinem chemischen Verhalten eines der interessantesten Metalle, bot ihm ebenfalls Stoff zu neuen Versuchen. Die Chlor- und Schwefelverbindungen, die lange streitige Natur des sogenannten Mineralkermes, die verschiedenen Zustände des Schwefelantimons, sein Verhalten gegen Alkalien, sind von ihm selbst, die antimonsauren Salze unter seinen Augen von Heffter in einer schönen Arbeit untersucht worden.

Ungemein zahlreich sind H. Rose's Arbeiten über die Verbindungen des Ammoniaks mit Salzen und mit flüchtigen Chloriden (Zinn, Titan, Phosphor, Schwefel u. s. w.). Er entdeckte jene merkwürdigen Körper, welche aus der Wirkung des Ammoniaks auf wasserfreie Säu-

ren (Schwefelsäure, schweflige Säure, Kohlensäure) hervorgehen und durch ihre Reactionen beweisen, dass sie eine andere Constitution als die gewöhnlichen Ammoniaksalze haben, wiewohl trotz der Arbeiten von Regnault, Jacquelin und Woronin diese Frage noch nicht erledigt ist.

Unter den elektronegativen Metallen hat H. Rose dem Titan seine Aufmerksamkeit am frühesten zugewendet, aber auch später sich noch vielfach mit ihm beschäftigt. Er lehrte die reine Titansäure kennen, ihre Scheidung vom Eisen, ihr Verhalten gegen Alkalien und Säuren, wandte zur Darstellung des Schwefeltitans zum ersten Male Schwefelkohlenstoff an, bestimmte das Atomgewicht durch die Analyse des Chlorids, und untersuchte die verschiedenen Zustände der natürlichen und künstlich dargestellten Titansäure, und deren in der Hitze unter Zunahme der Dichte erfolgenden Uebergang der einen Modification in die andere, so dass man die meisten Thatsachen, welche die Verbindungen des Titans betreffen, seinen Arbeiten verdankt. Er überzeugte sich dabei von der grossen Aehnlichkeit der Titan- und Zinnsäure, und vermehrte die Kenntniss von den Eigenschaften dieses Oxyds, an welchem Berzelius zuerst die Isomerie nachgewiesen hatte, sehr wesentlich, insofern er unterscheidende Reactionen für die beiden Arten Zinnsäure angab, und auch an den Schwefel- und Chlorverbindungen sehr interessante Beobachtungen machte.

Dass krystallisirte Kieselsäure, d. h. Quarz, in Pulverform schon vor dem Schmelzen amorph wird, hat er noch in den letzten Jahren gefunden, und Betrachtungen über die Bildung der granitischen Gesteine daran geknüpft; auch das Verhalten der Silikate gegen Säuren und die Beschaffenheit der abgeschiedenen Kieselsäure ist von ihm in analytischer Beziehung sehr gründlich untersucht worden.

Unter allen Arbeiten H. Rose's ist aber keine von dem Umfange, wie die über das Tantal, welche ihn

zur Entdeckung eines neuen Metalls, des Niobs, geführt hat.

Im Jahre 1801 hatte Hatchett in einem schwarzen amerikanischen Mineral das Oxyd eines neuen Metalls angekündigt, welches er Columbium nannte. Im folgenden Jahre hatte Ekeberg in einigen seltenen schwedischen und finländischen Mineralien ein Tantaloxyd gefunden, von dessen Selbstständigkeit Klaproth durch einige Versuche sich überzeugte. Später erkannte Wollaston Columbium und Tantal für identisch; der letztere Name wurde beibehalten, und für den Tantalit auch ein deutscher Fundort nachgewiesen, als Gehlen die vermeintliche Pechblende von Bodenmais als Tantalit erkannt hatte. Gahn, Eggertz, Berzelius und Wöhler beschäftigten sich mit den Verbindungen des seltenen Metalls und seinem Vorkommen in der Natur. Wollaston hatte schon Unterschiede im specifischen Gewicht an Tantaliten verschiedener Fundorte bemerkt, G. Rose zeigte sodann, dass die Krystallform des finländischen und schwedischen eine andere ist, als die des Tantalits aus Bayern, Amerika und Grönland, welcher dem Wolfram nahe kommt, in Folge dessen dieser als Columbit von jenem unterschieden wurde.

Der Grund dieser Verschiedenheit konnte ein chemischer sein; die Tantalsäure beider Mineralien war möglicher Weise nicht ein und derselbe Körper. H. Rose unternahm es diese Frage zu lösen, und so entstand jene bewundernswürdige Reihe von Arbeiten, welche ihn seit 1840, also etwa 20 Jahre beschäftigt haben. Es möchte schwer sein, in der Geschichte der Chemie gleich schwierige, mühevolle und umfangreiche Versuche zu finden. Die ungewöhnlichen Schwierigkeiten entsprangen zunächst aus der Seltenheit des Materials, die nur erlaubte mit kleinen Mengen zu arbeiten, weit mehr aber aus dem Mangel an hervorstechenden und unterscheidenden Eigenschaften des Tantals und Niobs und aus gewissen Eigenthümlichkeiten des letzteren, welche eben so neu wie über-

raschend waren. Sie waren die Ursache von Zweifeln und Irrthümern, deren Lösung eine Zeit lang unmöglich erschien und welche endlich nur durch unglaubliche Mühe und Ausdauer beseitigt wurden.

Es ist ungemein lehrreich, den Gang dieser in ihrer Art einzigen Arbeit zu verfolgen. H. Rose findet zuerst in dem eigentlichen Tantalit nur eine metallische Säure, die Tantalsäure, im Columbit aber deren zwei, nämlich neben jener noch eine neue, ihr sehr ähnliche, die Niobsäure. Zwei Jahre später gelangt er zu der Ueberzeugung, dass die Tantalsäure des Columbits mit der des Tantalits nicht identisch sei, er nennt sie nun Pelopsäure. Zehn Jahre fast verfliessen, bis es ihm zur Gewissheit wird, dass Niob- und Pelopsäure nichts als verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Radicals sind, und er sieht sich gezwungen, die höhere, die Pelopsäure, fortan als Niobsäure, die niedere, die bisherige Niobsäure, jetzt als Unterniobsäure zu bezeichnen.

Wer sich erinnert, auf welche Art man die Säuren der Tantal- und Niobmineralien isolirt, von Zinn- und Wolframsäure befreit, mittelst Kohle im Chlorstrom in flüchtige Chloride verwandelt, der wird begreifen, dass in dem Verhalten dieser Chloride sich zu allererst die verschiedene Natur jener Säuren kund geben müsse. In der That erhielt H. Rose aus den Columbiten stets zwei an Farbe und Flüchtigkeit verschiedene Chloride, deren Trennung durch eine mehrfache Wiederholung der Operationen mit jedem einzelnen geschehen musste. Das flüchtigere gelbe Chlorid war das des Pelops, das minder flüchtige weisse das des Niobs. Allein bei jenen Versuchen zu ihrer Isolirung traten Erscheinungen ein so räthselhafter Art, dass H. Rose fast verzweifelte, zum Ziel zu gelangen. Erst nach unzähligen Versuchen gewann er die Ueberzeugung, dass beide Chloride ein und dasselbe Metall enthalten, aber dieses Resultat war ein so unerwartetes, dass er sich nur nach sorgfältigster Prüfung aller Umstände entschliessen konnte, es auszuspre-

Digitized by Google

chen: die Säure des weissen Chlorids, die jetzige Unterniobsäure, könne auf keine Weise direct in die höhere Oxydationsstufe, die Säure des gelben Chlorids, die jetzige Niobsäure, übergeführt werden, und es sei dies nur indirect mit Hülfe des Chlors möglich. Es liegt hier also eine ganz neue Erscheinung vor, welche in den bekannten Thatsachen kein Präcedens hat.

H. Rose hat der wissenschaftlichen Welt nach und nach die Resultate der einzelnen Untersuchungen über die Tantal- und Niobverbindungen vorgelegt und so eine Monographie beider Metalle von seltenem Umfange geliefert.

Wir müssen es uns an diesem Orte versagen, auf die zahlreichen anderweitigen Arbeiten H. Rose's im unorganischen Gebiete der Chemie specieller einzugehen, wir heben nur hervor eine Darstellung des Aluminiums aus Kryolith, welche seitdem im Grossen mit Vortheil benutzt wird; die Entdeckung eines niederen grünen Oxyds beim Kupfer, welche seine letzte experimentelle Arbeit war; seine zahlreichen Untersuchungen über die Rolle, die das Wasser bei chemischen Zersetzungen spielt; seine Entdeckung der Funkenbildung beim Krystallisiren amorpher arseniger Säure und die sich daran reihenden Versuche über Lichterscheinungen, welche bei molecularen Aenderungen einer chemischen Substanz eintreten, und bisweilen von einer momentanen Wärmeentwickelung begleitet sind.

Auch auf dem Gebiete der organischen Chemie begegnet man H. Rose's Thätigkeit, wiewohl nur vereinzelt. Die Natur gewisser Harze, die Bildung des Aethers, namentlich aber die Zusammensetzung der sogenannten Aschenbestandtheile bei Pflanzen- und Thierstoffen, welche nach seiner Ansicht nur zum Theil in oxydirter Form im Organismus enthalten sind, worüber er höchst interessante Versuche angestellt hat, diese und manche andere kleinere Arbeiten sind hier zu nennen.

Digitized by Google

Bei einem Chemiker von so hohem Rang, wie es H. Rose war, wird die Frage wichtig: Welche Stellung nahm er, den theoretischen Ansichten in der Wissenschaft gegenüber, ein?

Es erscheint natürlich, dass er in dieser Hinsicht dem mit Vorliebe sich zuneigte, was Berzelius mit so grossem Erfolg an chemischen Gesetzen und Theorien geschaffen hatte, und dass die Autorität seines Lehrers und Freundes in der Wissenschaft an ihm einen eifrigen Verfechter hatte. Er hat niemals eine Vorliebe für die speculative Richtung bewiesen, er verhielt sich, manchen Ansichten der neueren Zeit gegenüber, streng conservativ, allein Alle, welche sich seines näheren Umgangs erfreuten, wissen auch, dass er stets ein lebhaftes Interesse für diese Ideen an den Tag legte.

Nur über einen für die Theorie freilich hochwichtigen Punct hat er seine Ansichten öffentlich ausgesprochen: über die Atomgewichte der einfachen Körper. Seit L. Gmelin, auf Grund älterer Dalton'scher Anschauungen, die Identität der Aequivalentzahlen und der Atomgewichte, mithin eine Verdoppelung der letzteren, wie Berzelius dieselben festgestellt hatte, beim Wasserstoff, den Salzbildnern, dem Stickstoff, Phosphor, Arsenik etc. annahm, waren viele Chemiker ihm gefolgt. H. Rose erklärte sich mit voller Entschiedenheit gegen eine solche Annahme, erinnerte daran, dass Berzelius die Atomgewichte mit einer seltenen Umsicht festgestellt habe, dass weder das Dulong-Petit'sche Gesetz, noch die Isomorphie wesentliche Aenderungen an ihnen nöthig gemacht hätten; zeigte, wie sehr das in der Chemie nothwendig geltende Princip: Analogie der Eigenschaften verschiedener Körper beruht auf analoger Zusammensetzung, durch Gmelin's Vorschlag verletzt werde, und erläuterte dies durch die Säuren des Phosphors, Arsens und Antimons, die Oxyde des Wismuths, Quecksilbers und Kupfers. Nachdem er schon längst bei den Fahlerzen und ähnlichen Verbindungen Kupfer- und Silber-

sulfuret als isomorph erkannt hatte, sah er hierin und in der specifischen Wärme des Silbers schlagende Gründe für die von ihm schon damals vorgeschlagene Reduction des Atomgewichts vom Silber auf die Hälfte, und jener physikalische Grund, im Verein mit dem höchst basischen Charakter der Oxyde, liess ihn auch für Kalium und Natrium das Gleiche behaupten, eine Aenderung, mit welcher, wie es scheint, Alle jetzt einverstanden sind.

Gay-Lussac's glänzende Entdeckung des Gesetzes der einfachen Volumverhältnisse bei gasförmigen Verbindungen musste nothwendig zu dem Schluss führen, dass die Anzahl der kleinsten materiellen Theile in gleichen Gasvolumen in rationellen und einfachen Verhältnissen stehen, und Avogadro hatte diesen Satz in seiner einfachsten Form ausgesprochen, indem er das Verhältniss der Gleichheit annahm, und zugleich die Gasmolecüle als Atomencomplexe betrachtete. Wäre die mechanische Wärmetheorie schon damals vorhanden gewesen, so hätte Avogadro's Hypothese sicherlich allgemeine Annahme gefunden. Dass sie aber überhaupt in der Chemie, wenn auch nur auf die einfachen Gase beschränkt, Geltung erlangte, ist Berzelius' Verdienst, und jene physikalische Theorie zwingt die Chemiker jetzt, nachdem die abnorme Dichte des Schwefeldampfs sich in hohen Temperaturen auf die normale reducirt hat, Avogadro's Hypothese in ihrem ganzen Umfange beizutreten und zu sagen: die specifischen Gewichte aller Gase sind zugleich ihre Moleculargewichte.

H. Rose hatte von Anfang an seine Lehrthätigkeit besonders auf die analytische Chemie gerichtet; er trug die Grundsätze derselben vor und leitete ein chemisches Practicum. Schon im Jahre 1829 gab er im Interesse seiner Zuhörer und Practicanten ein Handbuch der analytischen Chemie in einem Bande heraus, dem innerhalb 10 Jahren drei neue Auflagen folgten, jede beträchtlich umfangreicher als die frühere, weil er begonnen hatte, alle Scheidungsmethoden selbst zu prüfen, und

dabei eine grosse Zahl besserer an die Stelle der früheren setzte. In dem 1851 in zwei starken Bänden erschienenen „Ausführlichen Handbuch“ haben wir es schon nicht mehr mit einem Lehrbuche zu thun, sondern mit einem wissenschaftlichen Compendium, noch mehr aber in der französischen Original-Ausgabe seines *Traité complet de Chimie analytique* (1859—62), dem die Resultate vieler neuen Versuche in seinem Laboratorium einverleibt sind. Nicht ohne Rührung kann man die Stelle der Vorrede lesen, an welcher er sagt: „Ich stehe in einem Alter, in welchem es nicht mehr erlaubt ist, sich Illusionen hinzugeben; ich gehe sicherlich zum letzten Mal an die Revision meines Werkes; ich musste also danach streben, es so vollkommen wie möglich zu machen und habe alle Arbeiten des Chemikers auf diesem Gebiete seit acht Jahren geprüft und die Resultate eigener Versuche hinzugefügt. Ich betrachte das Werk viel mehr als ein ganz neues, denn als eine fernere Auflage meines Handbuches“.

H. Rose's *Traité complet* hat aber auch in der That nicht seines Gleichen in der chemischen Literatur, was Genauigkeit, Vollständigkeit und streng systematische Anordnung des Stoffs betrifft, und für den Chemiker ist er ganz unentbehrlich. Kaum hatte er diese umfangreiche Arbeit vollendet, als er das deutsche Manuscript für eine sechste Auflage in Druck gab. Aber der Tod ereilte ihn und seine letzten Gedanken waren auf die Revision der eben fertigen Bogen gerichtet. Sein mehrjähriger Assistent Dr. Finkener, im Besitz des handschriftlichen Materials und schon bei der französischen Bearbeitung thätig, lässt sich die Herausgabe angelegen sein.

Die Summe des Neuen, womit H. Rose die analytische Chemie bereichert hat, die von ihm herrührende und von Allen befolgte systematische Methode der qualitativen Analyse machen ihn zu dem Schöpfer der neueren analytischen Chemie. Auf diesem Felde glänzt sein Name unbestritten als der erste.

Aber er hat auch durch seine gediegenen Mineral-

Google

analysen gezeigt, dass er es verstand, bei der praktischen Anwendung der Methoden Sicherheit und Genauigkeit in hohem Grade zu entwickeln. Gleich seine ersten Arbeiten über die Glimmer führten zur Auffindung des Fluors, diejenigen über die Mineralien von der Form des Augits, welche er als Bisilikate erkannte, verliehen dem Gesetz der Isomorphie bei den Mineralien eine eben so grosse Stütze, als die gleichzeitigen Bonsdorff's über die Hornblenden und des Grafen Trolle-Wachtmeister über die Granate. Die Analysen der titanhaltigen Mineralien, der von Zincken bei Tilkerode entdeckten Selenerze, der natürlichen Schwefelantimon- und Arsenik-Verbindungen, die bis dahin ein zum Theil ungelöstes Problem für die Analyse waren (Bournonit, Fahlerz), später die der Tantal und Niob enthaltenden Verbindungen mögen hier aus der grossen Zahl von H. Rose's Arbeiten in diesem Theil der Mineralogie genannt werden.

H. Rose's Verdienste ergeben sich aus dem Umfang und dem Werth seiner Arbeiten, aus der Klarheit, Kürze und Schärfe in der Darlegung ihrer Resultate. Wenn aber auch das Bild seiner wissenschaftlichen Thätigkeit hier vorzugsweise zu entwerfen war, so dürfen doch auch seine grossen Verdienste als Lehrer nicht übergangen werden, denn er hat während 44 Jahre ununterbrochen und mit der grössten Pflichttreue dieses Amt verwaltet und sich eines eben so grossen als dankbaren Zuhörerkreises zu erfreuen gehabt.

Seine Vorlesungen über allgemeine, analytische und pharmaceutische Chemie galten den Studirenden und insbesondere den Pharmaceuten als unentbehrlich; sein einfacher Vortrag, kraftvoll das Wichtige betonend, klar und bestimmt, war nur auf das Verständniss des Stoffs gerichtet, weder von einem glänzenden Apparate, noch von brillanten Versuchen unterstützt; ja es schien fast, als lege er besonderen Werth auf die möglichst einfache

Form der experimentellen Demonstration. Nicht minder prunklos waren die Räume seines Laboratoriums, und doch sind sie Allen unvergesslich, die unter seinen Augen dort gearbeitet haben, wo er wissenschaftlichen Ernst mit Humor in der liebenswürdigsten Weise zu vereinigen wusste.

Das reiche Maass der Liebe und Verehrung aber, welches H. Rose von Allen, die ihm im Leben näher traten, zu Theil wurde, ist ein Beweis, dass seine wissenschaftliche Grösse auf einem edlen Charakter ruhte. Und er war ein solcher edler Charakter im vollsten Sinne, frei und fest in seinen politischen Anschauungen, voll reger Theilnahme für die wechselvollen Zustände des öffentlichen Lebens und für das Wohl seiner Mitbürger. Stets bereit, das Verdienst Anderer anzuerkennen, förderte er die Bestrebungen der jüngeren Fachgenossen, selbst mit eigenen Opfern; milde in seinem Urtheil, treu dem gegebenen Wort und seinen Freunden, lebte er voll inniger Liebe im Kreise der Seinigen, in welchen die unerbittliche Hand des Schicksals mehr als einmal eingriff und seinem Herzen tiefe Wunden schlug.

Eine kräftige Gesundheit liess ihn inmitten gehäufter Thätigkeit das Nahen des höheren Alters fast vergessen, und er ahnte nicht, dass ein scheinbar leichtes Unwohlsein in strenger Jahreszeit sich in wenigen Tagen zu der Krankheit entwickeln sollte, die sanft und schmerzlos am 27. Januar 1864 seinem Leben ein Ziel setzte.

Bericht über die auf die Preisfrage der Hagen-Bucholz'schen Stiftung pro $18^{64}/_{65}$ eingegangene Abhandlung aus Coblenz,

präsentirt am 11. August 1865.

Auf die Preisfrage:

„Prüfung der nach verschiedenen Pharmakopöen bereiteten narkotischen Extracte auf ihren Gehalt an

Digitized by Google

Alkaloiden oder sonst wirksamen Bestandtheilen. Wo möglich ist Rücksicht zu nehmen auf verschiedene Jahrgänge der Extracte. Als zu prüfende werden empfohlen: *Extr. Aconiti, Belladonnae, Conii maculati, Digitalis, Hyoscyami* und *Stramonii.* Die Prüfung ist wenigstens auf drei der genannten Extracte auszudehnen",

ist nur eine Abhandlung eingegangen, mit dem Motto:

„Wenn auch der Hindernisse viel, wenn Fehlgriffe uns zwingen die Aufmerksamkeit zu verdoppeln, den Versuch zu erneuern, kühn greif ich und muthvoll das Werk an. Immerhin wartet des Jünglings Entwurf die Feile der Meisterhand".

Der Verfasser stellt „Allgemeine Gesichtspuncte bei der Bearbeitung" auf, wobei er das Alaunerdehydrat zur Benutzung bei der Darstellung der Alkaloide und Glykoside empfiehlt, weil es Vorzüge habe vor der Anwendung von Kalk und Magnesiahydrat, und selbst das Bleioxydhydrat übertreffe in vieler Beziehung.

Farb- und Extractivstoffe fälle es kräftig, die Wirkung des Alaunerdehydrats sei nie eine verändernde oder gar zerstörende. Die meisten der angestellten Versuche sind mit Anwendung des Chloroforms unternommen.

Eine Scheideflasche, mit welcher der Verf. seine Versuche angestellt, hat derselbe eingeschickt.

Der Verf. schickt noch die Bemerkung voraus, dass weder Kochsalz, noch Salmiaklösung wie verdünnte Salzsäure Gerbstoff-Glykosidverbindung aufnehmen, dass neutrale essigsaure Salze sich indifferent verhalten, dass Essigsäure sie löse, bei Zusatz von Weingeist sehr leicht, dass Ueberschuss von Gerbstoff die Löslichkeit erhöhe. Die Prüfung erstreckte sich auf:

I. *Aconitum* oder Eisenhut. Extract aus in der Eifel gewachsenem Kraute nach der *Pharmacopoea borussica Edit. VI.* bereitet, in dem Jahre 1861. Das Extract wurde etwas erwärmt in die Flasche gebracht, 1000 Grm. mit 2000 Grm. Weingeist von 0,83 übergossen, durch-

geschüttelt und bei Seite gestellt. Nach 1tägiger Berührung, unter wiederholter Schüttelung, ward der obere Theil abgegossen und nochmals die Hälfte Weingeistes aufgegeben. Der Verf. beabsichtigte durch diese Behandlung den Alkaloidgehalt in möglichst reiner Form zu concentriren, Extractivstoffe und Salze aber zu entfernen. In der Tinctur fand sich aconitsaures Aconitin, Chlorophyll, Weichharz, wenig Salz und Extractivstoff. Es wurde essigsaures Thonerdehydrat zugefügt, wobei sich in Weingeist lösliches essigsaures Aconitin bildete und aconitsaures Thonerdehydrat. Unter dem Mikroskop zeigt es keine Krystallform, löst sich leicht in Wasser und besitzt einen säuerlichen zusammenziehenden Geschmack. Beim Versetzen mit Schwefelsäure scheidet sich besonders bei Winterkälte Aconitsäure in Krystallform aus. Essigsaure Thonerde wurde dargestellt aus 300 Th. Ammoniakalaun und 360 Th. Bleizucker mit *Aqua destillata* und Filtration. Auf 1000 Gr. Extract wurden 80 Gr. dieser Lösung verbraucht = 20 Gr. Alaun.

Die Tinctur ward vom aconitsauren Alaunerdehydrat abfiltrirt, das Filter mit Weingeist ausgewaschen und zur Extractdicke auf 240 Gr. abgedunstet, in Wasser aufgenommen, erwärmt, um den Weingeist zu entfernen, in die Scheideflasche gebracht, mit der doppelten Menge Wasser nachgespült, mit kohlensaurem Natron übersättigt (120 Gr.) und mit 250 Gr. Chloroform durchgeschüttelt, welche Operation mit 250 Gr. wiederholt ward. Der Chloroformauszug wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, der Rückstand mit einigen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, mit Wasser nachgespült, nicht filtrirt, kohlensaures Kali hinzugesetzt, so dass noch saure Reaction bemerkt wurde, bis noch Harz niederfiel, dann vollständig neutralisirt, filtrirt und mit Wasser nachgespült, mit kohlensaurem Natron übersättigt, mit 50 Gr. Chloroform geschüttelt und abgedunstet. Bei der Neutralisation mit Schwefelsäure zeigte weder der Wagner'sche Indicator, noch die Flüssigkeit der

zweiten Salmiakabscheidung eine Reaction. Aether von 0,720 nahm den Chloroformrückstand auf.

a) 1000 Gr. Extract gaben 3 Gr. Aconitin. Um dasselbe in eine leichter zu dispensirende Form zu bringen, wird die saure Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, mit Chloroform geschüttelt, wobei die Hälfte in Lösung blieb, weshalb der Verf. die Fällung für nicht praktisch hält.

Um aus dem sauren verdünnten Extracte das Chlorophyll zu entfernen, will der Verf. dasselbe mit weingeisthaltigem Aether schütteln, bis dasselbe farblos bleibt, fürchtet aber dabei ebenfalls Verlust.

b) 1000 Gr. *Extr. Tuber. Aconiti* nach *Edit. VII.* der *Pharm. borussica* wurden weiter behandelt, jedoch ohne das Extract zu concentriren und ohne Zusatz von essigsaurer Thonerde.

Die Ausbeute betrug 9 Gr. Aconitin. Die saure Lösung wurde mit Natron gefällt, Ausbeute 5 Gr., 5 Gr. blieben in Lösung.

c) 1000 Gr. Extract, nach der *Pharmac. hollandica* aus trockenen Blättern dargestellt, gaben 6 Gr. Aconitin, wovon 3 Gr. in Lösung blieben.

II. *Belladonna.*

a) 1000 Gr. Extract nach der *Pharmac. boruss. Ed. VII.* Jahrgang 1863, aus Kraut von der Montabauerhöhe, gab 6 Gr. Atropin und Spuren von Belladonnin.

b) 1000 Gr. Extract nach der *Pharmac. hollandica.* Jahrgang 1864, gab 5,5 Gr. Atropin mit Belladonnin.

c) 1000 Gr. Extract nach der *Pharmac. brittan.*, gab nur 3 Gr. Atropin.

Als am meisten zu empfehlende Art der Alkaloidbestimmung empfiehlt der Verf. die unter a) bei *Extract. Aconiti* angeführte, obschon sie zeitraubend und mühsam sei, gebe sie doch die reinsten Präparate.

III. *Digitalis.*

Die Versuche erstrecken sich:

1) auf maassanalytische Bestimmung des Gerbstoffs, was ausserhalb der Aufgabe liegt.

2) auf Darstellung des Gerbstoffs, Digitalins und maassanalytische Ermittelung des Verhältnisses des Gerbstoffes zum Glykosid.

3) auf die Abscheidung des Glykosids.

Der Verf. bediente sich des Ammoniakalauns. Ich übergehe die Resultate der nicht zur Aufgabe gehörenden Versuche, sie werden besonders vorgelegt werden. Die Arbeit ist eine schätzbare; würde aber von grösserem Werthe sein, wenn sie auf eine grössere Reihe von Extracten mit grösseren Mengen Material ausgeführt worden wäre. Die Präparate sind sehr rein.

Dem Verfasser ist die silberne Medaille der Stiftung nebst 15 Thlr. für die Versuche bewilligt worden.

Derselbe Verfasser hatte auch auf die früher gestellte Preisfrage: „Ueber die vergleichende Prüfung einheimischer Giftpflanzen auf die wirksamen Bestandtheile von cultivirten wie natürlichen Standorten", welche noch aufrecht erhalten worden ist, eine Arbeit eingesandt mit dem Motto: „Wer recht zu wirken denkt, muss auch das beste Werkzeug haben".

Zu den Versuchen behandelt der Verf. das gut zerstampfte frische Kraut zweimal hintereinander mit so viel Weingeist von 0,890 bei 15° C., dass dasselbe gut bedeckt ist, presst nach 24stündiger Digestion bei 30° C. jedesmal scharf ab, filtrirt, wiederholt das Verfahren und filtrirt durch dasselbe Filter, zieht den Weingeist im Wasserbade ab, dunstet den Rückstand bis zur dicken Extractconsistenz ein, nimmt das Extract mit der doppelten Menge destillirten Wassers auf, filtrirt und wäscht das Filter mit der gleichen Quantität Wasser, als ursprünglich Extract, nach. Das auf dem Filter zurückgebliebene Chlorophyll und die harzigen Theile werden mit einem Gemische von 2 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist von 0,830 bei 15°C. zum dünnen Brei angerührt, durch dichte Leinwand scharf abgepresst, das Abgepresste filtrirt, dem wässerigen Extracte beigemischt und das Ganze zur Trockne gebracht.

Die auf solche Weise dargestellten Extracte enthalten weniger Erdsalze, als die nach der Vorschrift der Preussischen Pharmakopöe bereiteten, ebenso weniger grünes Weichharz, sind von gleichförmiger Beschaffenheit und geben eine klare Lösung. Ersteres wird durch das Ausziehen mit dem stärkeren Weingeist erzielt, das Zweite durch das Anreiben mit einem schwächeren Weingeiste. Das Alkaloidsalz der ganzen Pflanze ist in dem Extracte enthalten, weil dasselbe wie aconitsaures Aconitin, atro pinsaures Atropin, in Wasser, wie Weingeist, äusserst leicht löslich ist, sowohl im neutralen als sauren Zustande.

Alle Extracte reagirten sauer. Die Extracte verglich der Verfasser im trocknen Zustande. Er dehnte die Versuche aus auf:

1. Bilsenkraut, *Hyoscyamus niger.*

a) 10000 Gran in der Umgegend von Ehrenbreitenstein wildwachsendes Bilsenkraut, in Blüthe stehend, sammt der Wurzel, gaben 330 Gran trocknen Extracts. Das Chlorophyll umschloss nach angestelltem Versuche 30 Gran. Wurden wie oben angegeben auf Extract behandelt und der Prüfung unterworfen.

b) 7500 Gran angebautes Bilsenkraut, in derselben Wachsthumsperiode gesammelt vom Kräutersammler Hoffmann in Neudorf, gaben 215 Gran Extract, von welchem 20 Gran vom Chlorophyll eingeschlossen waren.

2. Stechapfelkraut, *Datura Stramonium.*

a) 10000 Gran Kraut mit Blüthe oder Wurzel, aus der Nähe von Neuwied, gaben 300 Gran Extract.

b) Dieselbe Menge cultivirtes von Neudorf gab gerade dasselbe Gewichtsquantum an Extract, also 300 Gran.

3. Eisenhutkraut, *Aconitum.*

a) 10000 Gran in der Eifel wildwachsendes sammt den Knollen und Blüthen gab 460 Gran trocknes Extract.

b) 7500 Gran angebautes Kraut mit Knollen und Blüthen gaben 310 Gran an trocknem Extract.

Von Tollkirsche, Schierling und Fingerhut konnte der Verfasser sich nur wildwachsende Pflanzen verschaffen.

Nachdem sich ergeben hat, dass beide eingegangenen Arbeiten ein und denselben Verfasser haben, so wird es zweckmässig sein, die Preisertheilung so zu modificiren, dass man dem Verf. die vergoldet silberne Medaille nebst 35 Thlr. Aequivalent für die Kosten bewilligt, ihn aber auffordert, beide Arbeiten mit grösseren Mengen Material weiter auszuführen, gegen Verheissung weiterer Prämiirung und Ersatz der Kosten.

Verfasser ist Eugen Bombelon aus Bergen auf Rügen, 28 Jahre alt, welcher seine pharmaceutische Laufbahn in Stralsund begonnen und in Bergen fortgesetzt hatte, dann als Gehülfe in mehreren Apotheken, nämlich in Bergen, Opladen, in Leitsch in Lothringen, drei Jahre lang in Paris so wie in Solingen conditionirte und gegenwärtig bei Herrn Hofapotheker Schliwa in Coblenz sich befindet.

Neue Preisaufgabe der Hagen-Buchholzschen Stiftung für die Gehülfen für das Jahr $18^{65}/_{66}$.

Als neue Preisfrage wird aufgestellt: Eine Ermittelung fremder Bitterstoffe in dem Biere, namentlich der Quassia, des Bitterklees und Wermuths, durch vergleichende analytische und synthetische Versuche.

Die über die Arbeit sich verbreitende, mit Motto versehene Abhandlung ist nebst verschlossenem *Curriculum Vitae*, Zeugnissen und etwaigen Proben der Resultate bis zum 15. August 1866 an den Oberdirector Medicinalrath Dr. Bley in Bernburg franco einzusenden.

Es wird gewünscht, dass die Preisbewerber die nöthigen chemischen Ermittelungen nicht mit zu geringen Mengen der bitterstoffhaltigen Pflanzentheile unternehmen, sondern von jedem wenigstens einige Pfunde verwenden mögen.

Dr. Bley.

Bericht über die Preisfrage der Lehrlinge.

Die Aufgabe ist die Bestimmung des Eisengehaltes der gebräuchlichsten Eisenpräparate, nebst Ermittelung des specifischen Gewichts der flüssigen bei 15° C.

Es sind 6 Arbeiten eingeliefert worden.

Nro. I. Aus Heydekrug, eingegangen am 21. Januar 1865 mit dem Motto: „Nennt man das Gold den König der Metalle, so muss das Eisen als der bei weitem wichtigste und nützlichste Mann im Staate der Metalle gelten. Es ist die Leiter, auf der Künste und Gewerbe bis zu einer so ausserordentlichen Höhe hinaufgestiegen sind, es ist die Brücke, auf der wir jetzt über Berg und Thal mit einer Geschwindigkeit hinwegfliegen, die ans Zauberhafte grenzt. Stöckhardt."

Die Arbeit, welche schon im Januar eingesandt worden ist, während der Ablieferungstermin auf 1. August lautete, ist zwar in theoretischer Hinsicht genügend, nicht aber in praktischer. Der Zweck, welcher besonders die jungen Pharmaceuten zum Selbstarbeiten auffordern soll, ist hier übersehen. Analysirt sind nur 2 Eisenpräparate, das specifische Gewicht nur bei 3 bestimmt worden. Der Verfasser hat sich die Arbeit gar zu leicht gemacht und kann also nur ein Accessit erhalten.

Verfasser ist Johannes Hecht, 19½ Jahre alt, seit 3½ Jahren in der Lehre bei Herrn Apotheker Settegast in Heydekrug.

Nro. II. Aus Jork, mit dem Motto: „*Nunquam retrorsum*", eingegangen am 25. April 1865.

Die Arbeit ist recht praktisch ausgeführt, die Präparate, 16 an der Zahl, sind bis auf die essigsauren Tincturen, welche Absätze von Oxyd zeigen, gut.

Der Verfasser hat den Preis III. *b.* erhalten.

Verfasser ist Hermann Polemann aus Estebrügge im Königreich Hannover, 19 Jahre alt, bereits über 4 Jahre in der Lehre, seit Ostern 1861, also am Schlusse der

Lehrzeit. Der Lehrherr, Herr College Schultze in Jork, hat ein sehr günstiges Zeugniss ertheilt.

Nro. III. Aus Marienburg, 8. Mai eingegangen, mit dem Motto: „Untersuchen und Forschen bilden die sichere Grundlage, das feste Fundament der Chemie, auf dem der Geist durch Gedanken und Schlüsse weiter baut.“

Der Verf., Hugo Klemm aus Cöslin in Pommern, Lehrling des Herrn Leistikow in Marienburg, hat sich genannt, was gegen die Form verstösst, die Arbeit selbst ist fleissig ausgeführt, aber auf zu wenige Präparate ausgedehnt, Präparate fehlen ganz, sie zeugt übrigens von guten Kenntnissen, auch der verschiedenen analytischen Methoden. Der Lehrherr bescheinigt die Selbstständigkeit der Arbeit und Eifer, Fleiss und Treue. Dem Verf. ist der Preis Nro. II. zuerkannt.

Nro. IV. Aus Neumarkt, 10. Juli 1865 eingegangen, mit dem Motto: „*Quidquid agis, prudenter agas et respice finem*“.

Die Arbeit ist nicht übel, enthält einige Analysen, sonst aber auf zu wenige Präparate ausgedehnt, die Präparate fehlen ganz. Es konnte nur ein Accesit ertheilt werden.

Verf. ist Gustav Ritzmann, geboren in Neumarkt in Schlesien, 17 Jahre alt, in der Lehre bei Herrn Apotheker Kny daselbst, welcher ein günstiges Zeugniss ausgestellt hat.

Nro. V Aus Dresden, eingegangen am 31. Juli 1865, mit dem Motto: „Nur Beharrung führt zum Ziele. Nur die Fülle führt zur Klarheit.“

Die Arbeit ist mit Fleiss und Sorgfalt ausgeführt, die Präparate, von welchen 24 eingesandt sind, sind gut. Das Ganze macht den Eindruck der Sauberkeit und Achtsamkeit. Einige kleine Fehler der Arbeit sind zu entschuldigen. Dieselbe erhält den Preis Nro. III. *a*. Verf. ist Paul Rossberg Leipnitz aus Dresden, seit

2 Jahren im Geschäfte der Salomo-Apotheke des Herrn Collegen Richter in Dresden, der ein lobendes Zeugniss ausgestellt hat.

Nro. VI. Aus Hüfingen, angelangt am 1. August 1865 mit dem Motto: „Stütze zeitig o Jüngling durch heilige Weisheit die Tugend. Wie auch die Reb' an der Ulm' bindet der Winzer im Lenz".

Die Arbeit ist eine sehr fleissige, fast zu weit ausgedehnte, die Analysen sind nicht alle correct, die Präparate, von welchen 80 eingesandt worden sind, meistentheils gut, doch einige Oxydulsalze oxydhaltig. Die Arbeit entspricht am meisten der Aufgabe, erhält also auch den I. Preis.

Verf. ist F. H. Unold, Sohn des Herrn Apothekers Unold in Hüfingen, Grossherz. Baden. Seit 1. October 1862 in der Lehre bei seinem Vater. Das Zeugniss ist günstig und angeblich hat der Verf. die Arbeit selbstständig ausgeführt.

Die Prüfungs-Commission.
Dr. L. F. Bley. Dr. Schlienkamp. Wilms.

Preisaufgabe für die Zöglinge der Pharmacie für das Jahr 18⁶⁵/₆₆.

Als neue Preisfrage wird aufgestellt: Prüfung des Wachses, insbesondere des weissen, auf Verfälschungen, mit Rücksicht der bereits bekannten Vorschläge.

Die über die Arbeit sprechende mit Motto versehene Abhandlung ist nebst verschlossenem *Curriculum Vitae* und Zeugnissen und etwaigen Proben der Resultate bis 15. August 1866 an den Oberdirector Dr. Bley in Bernburg franco einzusenden.

Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren.

I. Ueber die Essigsäure;

von

A. Geuther*).

I. Abhandlung.

Bereits vor 2 Jahren habe ich über die hier folgende Untersuchung in den „Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1863, p. 281" kurze Mittheilung gemacht. Ich habe damals, weil es dem Raum und Zweck jener Blätter nicht entsprach, die analytischen Belege weggelassen und nur die Resultate angeführt. Es war meine Absicht, erst ausführlicher zu berichten, wenn die Untersuchung bis zu einem gewissen Grade von Vollständigkeit durchgeführt sein würde. Das ist der Hauptsache nach nun der Fall, obwohl noch mancherlei Fragen zu beantworten übrig geblieben sind. Ich habe aber auch noch geglaubt, die Veröffentlichung nicht weiter hinausschieben zu dürfen, als erst jüngst von Wanklyn, dem meine erste Mittheilung ganz unbekannt geblieben sein muss, Angaben gemacht worden sind, welche mit den meinen nicht übereinstimmen. Davon später.

Wenn man von der Ansicht ausgeht, dass die richtigste Gruppirungsweise der Elemente in der Essigsäure durch die Formel:

$$CH^2, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$$

veranschaulicht wird **) und demnach die folgenden Formeln die richtigen für die nächsten Abkömmlinge jener sind:

der Sauerstoffsalze: $CH^2, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$

der Wasserstoffsalze: $CH^2, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO\ \overset{\prime}{\widetilde{\ }} \\ HO\ \widetilde{W} \end{matrix} \right.$ ***)

*) Abdruck a. d. Jen. Zeitschr. II. 4. (1865.) — Vom Herrn Verfasser gütigst mitgetheilt. Die Red.

**) C = 12 O = 8.

***) $\overset{\prime}{\widetilde{W}}$ = einsäurige Wasserstoffbasis, z. B.: NH^3, C^2H^4 etc.

des Amids: $CH^2, CO^2 \} H^3N$

des Chlorürs: $CH^2, CO^2 \} HCl$

des Aldehyds: CH^4, CO^2

des Acetons: $\left(\begin{matrix}CH^4\\CH^2\end{matrix}\right) CO^2$

so entsteht die Frage, ob das in den Salzen noch vorhandene 1 Mgt. Wasser nicht auch durch Metalloxyde ersetzt werden könne?

Würden die Versuche eine verneinende Antwort ergeben, so würden die sauren Kohlenstoffverbindungen naturgemäss in 2 Gruppen zerfallen, in solche, welche durch Basen vertretbares und unvertretbares Wasser enthielten und solche, welche durch Basen vertretbares Wasser allein enthielten. Zu jener würde die Essigsäure, ihre Homologen und wohl die meisten der übrigen sauren Kohlenstoffverbindungen gehören, zu dieser ausser der Oxalsäure auch die Kohlensäure und einige aus dem Kohlenoxyd hervorgehende Säuren (Krokonsäure etc.). Diese letzteren würden es sein, welche den Kohlenstoff eng mit den übrigen säurebildenden Elementen verknüpften.

Ich glaubte mit Hülfe des Natriums ein entscheidendes Resultat zu erhalten und liess dieses Metall zunächst auf schmelzendes essigsaures Natron einwirken. Diese Verbindung wird in der That unter Gasentwickelung zersetzt, allein es entstehen dabei zugleich mancherlei Nebenproducte, so dass es unmöglich schien, mit diesem Salze zu einem reinen und entscheidenden Resultat zu gelangen. Deshalb habe ich ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Salz der Essigsäure, nämlich das Aethylensalz derselben oder wie es gewöhnlich genannt wird, den Essigäther, zu den Versuchen benutzt. Derselbe war auf die gewöhnliche Weise dargestellt und wiederholten Rectificationen unterworfen worden, so dass

er genau den für ihn angegebenen Siedepunct 74⁰ zeigte. Es wurden nun in einer tubulirten Retorte, deren Hals aufrecht gestellt und mit einem Kühlapparat verbunden war, auf denselben Natriumstückchen geworfen und ein Strom trocknen Wasserstoffgases dauernd darüber geleitet. Diese überzogen sich sogleich unter Wasserstoffgasentwickelung mit einem weissen voluminösen Salze, das sich in dem Maasse, als sie sich auflösten, vermehrte und allmälig den Essigäther in einen dicken Brei verwandelte. Nach und nach war eine bräunliche Färbung des Aethers eingetreten; überall, wo das Natrium darin sichtbar wurde, erschien seine Oberfläche nicht blank, sondern immer mit dem im Essigäther unlöslichen Salz überzogen. Nachdem eine beträchtliche Menge des festen Productes entstanden und das Natrium verschwunden war, wurde zur Untersuchung des ersteren der Essigäther aus dem Wasserbade so völlig als möglich abdestillirt, der bräunliche Retortenrückstand mit wasserfreiem Aether, worin der Farbstoff allein löslich war, gewaschen, abfiltrirt, das weisse Salz rasch ausgepresst und über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet. Die Analyse zeigte, dass es wasserfreies essigsaures Natron war:

0,942 Grm. gaben nach dem Glühen 0,6005 Grm. geschmolzenes weisses kohlensaures Natron, was entspricht 0,35123 Grm. = 37,3 Proc.

0,223 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,1815 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,0495 Grm. = 22,2 Proc. Kohlenstoff,

und 0,0655 Grm. Wasser, entspr. 0,007278 Grm. = 3,3 Proc. Wasserstoff.

Der bei dem Natron gebliebene Kohlenstoffgehalt berechnet sich zu 7,2 Proc., so dass also in Summa 29,4 Proc. Kohlenstoff in dem Salze enthalten gefunden wurden.

Das essigsaure Natron verlangt: 37,8 Proc. Natron, 29,3 Proc. Kohlenstoff und 3,7 Proc. Wasserstoff.

Das braungefärbte ätherische Filtrat wurde nun im

Wasserbade vom Aether und Essigäther befreit. Es blieb wenig eines braungefärbten Oels zurück. Um davon mehr zu erhalten, wurde der vom essigsauren Natron abdestillirte Essigäther zum zweiten Male auf die nämliche Weise der Einwirkung des Natriums unterworfen. Anfangs fand wiederum über die ganze Oberfläche des Natriums die Bildung des weissen unlöslichen Salzes (unter allmäliger Bräunung der Flüssigkeit) statt, später jedoch hörte dieselbe auf, das Metall wurde blank und löste sich so unter Wasserstoffentwickelung vollkommen im Essigäther. Als dieser Zeitpunct eingetreten war, wurde der noch unveränderte Essigäther wiederum abdestillirt und von Neuem der Einwirkung des Natriums unterworfen. Jetzt löste sich dasselbe darin, sogleich blank bleibend, vollkommen auf unter allmäliger Bräunung der Flüssigkeit *). In dem Maasse, als das Natrium verschwindet, verdickt sich die Flüssigkeit, verlangsamt sich die Einwirkung, so dass man durch gelindes Erwärmen dieselbe befördern muss. Wenn die verbrauchte Menge des Natriums 12 Proc. vom Gewicht des angewandten Essigäthers beträgt, ist sie so langsam geworden, dass man gut thut, mit dem weiteren Zugeben von Natrium aufzuhören, man lässt nun im Wasserstoffstrom erkalten. Der ganze Retorteninhalt erstarrt zu einer festen Krystallmasse; durch gelindes Erwärmen, zuerst im Wasserbade, wird sie wieder flüssig und kann nun von gewöhnlich ungelöst bleibenden geringen K r u s t e n essigsauren Natrons durch den Tubulus der Retorte in ein oder mehrere wohlgetrocknete und mit gutschliessenden Korkstöpseln versehene Kochflaschen ausgegossen werden. Beim Erkalten erstarrt alles wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse, die durch wiederholtes Auskochen mit wasserfreiem Aether fast völlig vom Farbstoff, der in Lösung geht, befreit werden kann. Es wird

*) Dieser so gereinigte Essigäther, der allein als vollkommen rein betrachtet werden kann, besitzt den correcten Siedepunct 72⁰,68.

abfiltrirt, die weisse Krystallmasse rasch ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem ätherischen Filtrat, das gut verschlossen aufbewahrt werden muss, scheidet sich nach längerem Stehen noch mehr von der Verbindung ab, mit der ebenso verfahren wird. Da die entstandene Verbindung durch Wasser äusserst leicht verändert wird, so muss diese Waschungsoperation möglichst rasch ausgeführt werden. Da aber die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft vollkommen auszuschliessen unmöglich ist, so ist auch das so erhaltene Product stets mit dem durch Wasser entstehenden Zersetzungsproduct, dem kohlensauren Natron nämlich, so wie mit dem von seiner Bereitung her ihm beigemengten essigsauren Natron, in geringer Menge verunreinigt. Die durch die Analyse dieses unmittelbaren Productes erhaltenen Werthe müssen also nothwendig im Sinne dieser Verunreinigungen, hauptsächlich des essigsauren Natrons, gedeutet werden. Die Analyse des über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrockneten, noch durch etwas Farbstoff gelblich gefärbten Salzes ergab: 26,4 Proc. Natron, 41,8 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff. Ein weisseres Salz einer zweiten Darstellung: 24,2 Proc. Natron, 40,0 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff. Die reine Verbindung würde demnach, da das hier verunreinigende essigsaure Natron mehr Natron (37,8 Proc.) und weniger Kohlenstoff (29,3 Proc.) und Wasserstoff (3,7 Proc.) enthält, einen noch höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt und einen niedrigeren Natrongehalt ergeben haben.

Die oben erwähnte Eigenschaft der Verbindung, in Aether etwas löslich und die Eigenschaft des essigsauren Natrons, darin unlöslich zu sein, wurde nun benutzt beide zu trennen. Das durch Auskochen mit Aether nach dem Erkalten im Filtrat als weisse verfilzte Nadeln sich abscheidende Product wurde rasch abfiltrirt, ausgepresst und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, sein Natrongehalt betrug: 19,3 Proc., während derjenige des

vom Aether ungelöst gebliebenen Rückstandes sich auf 32,6 Proc. erhöht hatte. Die geringe Löslichkeit der Verbindung in reinem Aether aber gestattet in kurzer Zeit nicht wohl eine grössere Menge der Verbindung zu reinigen, was leichter auf folgende Weise geschieht: Man kocht das Salz längere Zeit mit einem Gemisch von etwa 6 Th. Aether und 1 Th. absolutem Alkohol, so dass nur wenig Aether dabei verdunstet, filtrirt in einen wohlgetrockneten Stöpselcylinder durch vorher getrocknete Trichter und Filter und fügt nun etwa ein gleiches Volum wasserfreien Aethers zu. Die Flüssigkeit trübt sich schwach, nach einiger Zeit sammelt sich das Trübende in Form von Flocken, die man durch abermalige rasche Filtration in einen zweiten Stöpselcylinder beseitigt. Nach und nach beginnt die Bildung schöner langer, meist concentrisch gruppirter Nadeln der reinen Verbindung. Sie wird rasch abfiltrirt, mit reinem Aether mehrmals kalt gewaschen, rasch ausgepresst und über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet.

0,5239 Grm. dieses Productes lieferten nach dem Glühen 0,1965 Grm. kohlensaures Natron, entspr. 0,11493 Gramm = 21,9 Proc. Natron. 0,1942 Grm. desselben gaben 0,1088 Grm. Wasser, entspr. 0,01209 = 6,2 Proc. Wasserstoff und 0,2987 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,08147 Gramm Kohlenstoff, der bei dem Natron als Kohlensäure gebliebene Kohlenstoff berechnet sich zu 0,008246 Grm., so dass im Ganzen 0,089716 Grm. Kohlenstoff = 46,2 Procent gefunden wurden.

Die Formel, welche sich aus diesen Resultaten für die Verbindung ableitet, ist: $C^6H^9O^5, NaO$

		berechnet	gefunden
C^6	=	47,4	46,2
H^9	=	5,9	6,2
O^5	=	26,3	—
NaO	=	20,4	21,9
		100,0.	

Die Abweichung der gefundenen Mengen der Be-

standtheile von den berechneten erklärt sich durch den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Verbindung, welche sie in doppeltkohlensaures Natron, Aceton und Alkohol, wie wir weiter unten sehen werden, zerlegt. Alle Umsetzungsproducte der Verbindung bestätigen diese Formel.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther treten also 2 Mgt. des letzteren mit 2 Mgt. des ersteren in Wechselwirkung, es trennt sich davon 1 Mgt. Alkohol und kommt als Aethernatron und Wasserstoff zum Vorschein, entfernbar durch Waschen mit Aether, und in den zusammenbleibenden Rest tritt für 1 Mgt. Wasserstoff 1 Mgt. Natrium ein:

$$\left.\begin{array}{l} CH^2, CO^2 \left\{\begin{array}{l} HO \\ HO\, C^2H^4 \end{array}\right. \\ CH^2, CO^2 \left\{\begin{array}{l} HO \\ HO\, C^2H^4 \end{array}\right. \end{array}\right\} + 2\,Na = \left\{\begin{array}{l} C^2H^4 \left\{\begin{array}{l} HO \\ NaO \end{array}\right. + 2\,H \\ + \begin{array}{l} CH^2CO^2 \\ CH^2CO^2 \\ C^2H^4 \end{array} \left\{\begin{array}{l} HO \\ NaO \end{array}\right. \end{array}\right.$$

Das somit neben dem Natronsalz entstehende Aethernatron musste in der ätherischen Lösung enthalten sein und konnte durch Zersetzung mit Wasser als Natron und Alkohol erhalten und so nachgewiesen werden. Zu dem Ende wurde die von der noch nachträglich entstandenen Krystallisation des Natronsalzes durch Filtration getrennte ätherische Flüssigkeit im Wasserbade vom Aether resp. geringen Mengen Essigäther befreit und die zurückbleibende, in der Kälte feste Salzmasse, die keinen Geruch nach Essigäther mehr zeigte, mit Wasser übergossen und destillirt. Das Destillat bestand aus Wasser, viel Alkohol und verhältnissmässig wenig Aceton. Es wurde zunächst durch mehrfache Destillationen aus dem Wasserbade vom grössten Theil des Wassers befreit, sodann mehrmals mit Chlorcalcium destillirt und später für sich mit eingesenktem Thermometer fractionirt. Das zwischen 50⁰ und 60⁰ Uebergegangene gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3183 Grm. Substanz lieferten 0,6986 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,19053 Grm. = 59,9 Proc. Kohlenstoff

und 0,3073 Grm. Wasser, entspr. 0,03414 Grm. = 10,7 Procent Wasserstoff.

Es entsprechen diese Zahlen einem mit etwas Alkohol verunreinigten Aceton.

Aceton berechnet		gefunden	Alkohol berechnet	
C^3	= 62,07	59,9	C^2	= 52,2
H^6	= 10,35	10,7	H^6	= 13,0
O^2	= 27,58	—	O^2	= 34,8
	100,00			100,0.

Der Alkohol tritt hier als Zersetzungsproduct des Aethernatrons sowohl, als der andern Natronverbindung, welche nothwendig ihrer Löslichkeit in Aether halber dem Aethernatron beigemengt sein musste, auf, das Aceton kann allein der letzteren angehören. Die braune wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, enthält ausser freiem Natron kohlensaures und essigsaures Salz, nebenbei noch wenig eines durch Schütteln mit Aether auszichbaren Oels und wenig einer Natronverbindung, die auf Zusatz von Säure unter Trübung zersetzt wird. Diese Trübung entsteht durch einen mittelst Aether ebenfalls ausziehbaren ölförmigen Körper. Beide Oele bleiben nach dem Verdunsten des Aethers braun und dick zurück, sie scheinen Nebenvorgängen, vielleicht einer Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, ihre Entstehung zu verdanken. Die Menge derselben ist verhältnissmässig sehr gering. Ich habe sie nicht weiter untersucht.

Die im Aether schwerlösliche, oben ihrer Zusammensetzung nach bestimmte Natronverbindung, die ich früher Di-methylencarbon-äthernatron genannt habe, ist, wie mich der weitere Verlauf der Untersuchung gelehrt hat, nichts anderes, als das Natronsalz einer neuen Säure, die ich

Aethylen-di-methylencarbonsäure

nenne, indem ich das Kohlenoxyd als „Carbon" (= CO^2), die Ameisensäure als „Carbonsäure" (= $CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$),

die Essigsäure als „Methylencarbonsäure" (= $CH^2, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$), die Propionsäure als „Aethylencarbonsäure" (= $C^2H^4, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$) u. s. f. bezeichne, so wie den Methylalkohol als „Methylenalkohol" (= $CH^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$), den Aethylalkohol als „Aethylenalkohol" (= $C^2H^4 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$) u. s. w. Im Sprachgebrauch der Radicaltheorie würde unsere Säure Aethyl-di-essigsäure oder Aethyl-di-acetsäure zu benennen sein, die Liebhaber der Substitution können sie als eine Essigsäure betrachten, in der ein Wasserstoff durch Aethyl, ein anderer durch Acetyl (= $C^2H^3O^2$) substituirt ist.

Ehe ich zur Betrachtung der Säure selbst und ihrer Darstellungsweise aus dem Natronsalz übergehe, will ich noch der Zersetzung näher gedenken, welche das letztere durch Wasser erleidet.

Es wurden 20 Grm. des unmittelbar erhaltenen, mit Aether bis zur völligen Weisse gewaschenen, aber nicht weiter gereinigten, vollkommen getrockneten Salzes in einem Kolben mit Wasser übergossen und der Destillation bei guter Kühlung unterworfen. Ausser einem flüchtigen, im Kühler langstreifig fliessenden Product und Wasser trat noch Kohlensäure (beim Kochen) in beträchtlicher Menge auf, die durch Kalkwasser nachgewiesen wurde. Das wässerige Destillat wurde erst für sich wiederholt aus dem Wasserbade und dann über Chlorcalcium destillirt. Seine Menge betrug 10 Grm. Durch wiederholte Fractionen wurde es in ein bis 60⁰ und ein bei 78⁰ übergehendes Product zerlegt. Das letztere war noch etwas wasserhaltender Alkohol, wie die Analyse zeigte, das andere aber Aceton, wie seine Eigenschaften und die folgende Analyse lehrt. Beide Körper waren etwa in gleicher Menge entstanden.

0,194 Grm. der von 57⁰ — 59⁰ überdestillirten Por-

tion gaben 0,436 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1189 Gramm = 61,3 Proc. Kohlenstoff und 0,183 Grm. Wasser, entspr. 0,02033 Grm. = 10,5 Proc. Wasserstoff.

	berechnet	gefunden
C^3 =	62,07	61,3
H^6 =	10,35	10,5
O^2 =	27,58	—
	100,00.	

Dieses Aceton gab, mit einer alkoholischen Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniak zusammengebracht, die für das Aceton charakteristischen Krystalle, mit Ammoniak allein eine in Wasser leicht lösliche, unkrystallinische Substanz vom Geruch des Acetonammoniaks und seiner Eigenschaft Silberlösung zu reduciren.

Die im Kölbchen nach der Destillation zurückbleibende wässerige Lösung reagirte stark alkalisch, sie wurde im Wasserbade zur völligen Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Es blieben ungelöst 6,13 Grm. weisses Salz, das nichts anderes als kohlensaures Natron war, das in Lösung gegangene Salz, 2,5 Grm. betragend, wurde zur Entfernung einer geringen Menge von Farbstoff mit etwas Alkohol behandelt und dann, völlig weiss, analysirt. Es verlor nach dem Trocknen über Schwefelsäure, selbst beim Erhitzen auf 130⁰ nicht mehr an Gewicht.

0,375 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,243 Grm. weisses geschmolzenes kohlensaures Natron, entspr. 0,14213 Grm. = 37,9 Proc. Natron.

0,389 Grm. lieferten beim Verbrennen 0,3185 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,08686 Grm. = 22,3 Proc. Kohlenstoff, wozu noch die bei dem gebildeten kohlensauren Natron gebliebene sich auf 7,3 Proc. berechnende Menge Kohlenstoff kommt, also in Summa 29,6 Proc. Kohlenstoff und 0,128 Grm. Wasser, entspr. 0,01422 Grm. = 3,7 Proc. Wasserstoff.

Essigsaures Natron verlangt: 37,8 Proc. Natron, 29,3 Procent Kohlenstoff und 3,7 Proc. Wasserstoff.

Werden die 2,5 Grm. essigsaures Natron als eine, die angewandten 20 Grm. der Natronverbindung verunreinigende Beimengung betrachtet, wie es wohl als sicher anzunehmen ist, so würden die alleinigen Zersetzungsproducte des Natronsalzes beim Kochen mit Wasser also sein: 1. Aceton, 2. Alkohol, 3. neutrales kohlensaures Natron und 4. freie Kohlensäure.

Das Natronsalz kann unter Aufnahme von Wasser alle diese Producte liefern, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CH^2, CO^2\\CH^2, CO^2\\C^2\,H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix}\end{matrix}\right\} + 6\,HO = \left\{\begin{matrix}2\left[\left(\begin{matrix}CH^4\\CH^2\end{matrix}\right)CO^2\right] + \left.\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\right\}CO^4\\+ 2\left[C^2H^4\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.\right] + CO^4\end{matrix}\right.$$

Die aus 20 — 2,5 Grm. = 17,5 Grm. des Natronsalzes nach dieser Gleichung sich berechnenden Mengen sind:

	von Alkohol + Aceton		neutr. kohlens. Natron
	12 Grm.	und	6,1 Grm.
Erhalten wurden:	10 „	„	6,13 „

ein Resultat, das vollkommen beweisend ist.

Aus diesem Verhalten des Natronsalzes erklärt sich nun vollkommen, wie früher bei der Zersetzung des erhaltenen Aethernatrons mit Wasser hat Accton auftreten können, es stammte dies, so wie die beim Natron bemerkte Kohlensäure eben von etwas beigemengtem Salze her.

Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet eine Lösung des Natronsalzes, wenngleich langsamer, dieselbe Zersetzung. Wird eine solche im möglichst concentrirten Zustande unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht, so geht die Verdunstung des Wassers nur langsam von statten. Nach längerer Zeit erst bleibt eine krystallinische trockene Masse übrig, die nichts weiter als kohlensaures Natron ist, ohne jede Spur unveränderten Salzes. Unter diesen Umständen begreift es

sich, wie nothwendiger Weise im Sinne dieser Zersetzung die gefundenen analytischen Resultate des Natronsalzes von den berechneten abweichen mussten, so wie es der Fall war, da die Feuchtigkeit der Luft während der Reinigung, des Trocknens und Wägens das Salz verändert.

Die

Aethylen-di-methylencarbonsäure
(Aethyl-di-acetsäure)

erhält man im freien Zustande aus dem unmittelbar erhaltenen, mit Aether gewaschenen, sonst aber nicht weiter gereinigten Natronsalz auf verschiedene Weise, je in mehr oder grösserer Menge und mit verschiedenen anderen Verbindungen zusammen:

1. Durch Behandlung des Natronsalzes mit Chlorwasserstoffgas.

Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas über die in einer mit abwärts gebogener Spitze versehenen Röhre befindliche Natronverbindung, so erwärmt sich dieselbe unter vollständiger Absorption des Gases und es entsteht eine Flüssigkeit, welche durch gelinde Wärme im Salzsäurestrom vom gebildeten Chlornatrium abdestillirt wird. Das Destillat, welches zur Entfernung der absorbirten Chlorwasserstoffsäure mit wenig Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wird, besteht nun aus 3 Substanzen, die leicht durch fractionirte Destillation zu trennen sind, nämlich aus Essigäther, aus unserer Säure und aus einer in geringer Menge vorhandenen weit über 200^0 destillirenden krystallinisch erstarrenden andern Säure. Ist der Essigäther zwischen 60^0 und 80^0 übergegangen, so steigt das Thermometer rasch auf 160^0 und von da an langsamer bis 170^0; hat es den Stand 200^0 erreicht, so ist nahezu Alles von unserer Säure übergegangen und der braune Rückstand besteht hauptsächlich aus der anderen festen Säure nebst etwas Farbstoff. Durch wiederholte Rectificationen kann dieselbe vollkommen farblos, rein und vom constanten Siedepunct 180^0,8 (corr.) erhalten werden.

0,23325 Grm. derselben lieferten bei der Verbrennung 0,47375 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,129204 Grm. = 55,4 Proc. Kohlenstoff und 0,16175 Grm. Wasser, entspr. 0.017972 Grm. = 7,7 Proc. Wasserstoff.

Demnach kommt ihr die Formel: $C^6 H^{10} O^6$ zu.

		berechnet	gefunden
C^6	=	55,4	55,4
H^{10}	=	7,7	7,7
O^6	=	36,9	—
		100,0.	

Die Zersetzung der Natronverbindung durch die Chlorwasserstoffsäure ist vollständig, so dass nur Kochsalz mit ganz wenig Farbstoff übrig bleibt. 0,322 Grm. der 24,2 Proc. Natron enthaltenden Verbindung liessen 0,1505 Grm. Chlornatrium zurück, was 24,8 Proc. Natron entspricht.

2. Durch Behandlung des Natronsalzes in wässeriger Lösung mit Essigsäure.

Man fügt zu der unmittelbar bereiteten Lösung des Natronsalzes mit möglichst wenig Wasser in einem Stöpselcylinder die berechnete Menge von Eisessig und schüttelt darauf mehrmals mit gewöhnlichem Aether die Flüssigkeit durch und hebt den Aether ab. Nachdem der Aether im Wasserbade abdestillirt worden ist, bleibt die Säure mit wenig Essigsäure als Flüssigkeit übrig. Durch Rectification wird sie gereinigt. Es scheint dies die beste Methode zu ihrer Darstellung zu sein, denn aus 6 Grm. des Natronsalzes wurden 3 Grm. Säure ohne eigentlich andere Nebenproducte erhalten, eine Menge, wie sie bei keiner andern Bereitungsweise erhalten worden ist.

3. Durch Erhitzung des Natronsalzes für sich im Kohlensäurestrom.

Wenn man das Natronsalz in einem Rohr mit ausgezogener, nach abwärts gerichteter Spitze in einem Luftbad allmälig bis auf 180⁰ erwärmt, während ein ganz langsamer Strom trockner Kohlensäure darüber geleitet

wird, so destillirt eine farblose Flüssigkeit (bis 30 Proc. der angewandten Salzmenge) ab, die hauptsächlich aus der Säure, etwas Essigäther und Alkohol besteht. Es scheint, als wenn die Menge der Säure abhängig sei von der Anwendung einer nicht zu grossen Menge des Natronsalzes, von der langsamen Steigerung der Temperatur über 100⁰ und von der Langsamkeit und Trockenheit des Kohlensäurestroms. Bei etwa 10 Grm. der angewandten Substanz wird das beste Resultat erzielt werden. Durch einfache Rectification des Destillates wird die Säure rein erhalten.

0,2556 der zwischen 175⁰ und 177⁰ (uncorr.) übergegangenen Portion lieferten 0,5214 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1422 Grm. = 55,6 Proc. Kohlenstoff und 0,1831 Grm. Wasser, entspr. 0,020344 Grm. = 7,9 Proc. Wasserstoff.

Die Formel: $C^6H^{10}O^6$ verlangt: 55,4 Proc. Kohlenstoff und 7,7 Proc. Wasserstoff.

Der gleichzeitig mit entstandene Essigäther wurde nach mehrmaliger Rectification zur Entfernung des Alkohols mit Kochsalzlösung gewaschen, über Chlorcalcium rectificirt und das von 72—74⁰ Ueberdestillirende analysirt.

0,258 Grm. desselben lieferten bei der Verbrennung 0,512 Grm. Kohlensäure, entsp. 0,13964 Grm. = 54,1 Proc. Kohlenstoff und 0,2125 Grm. Wasser, entspr. 0,0236 Grm. = 9,2 Proc. Wasserstoff.

Der Essigäther verlangt: 54,5 Proc. Kohlenstoff und 9,1 Proc. Wasserstoff.

Bei dieser Behandlung des Natronsalzes ist die dabei übergeleitete Kohlensäure ohne Einfluss, denn die Menge des Destillats plus der Menge des Rückstandes im Rohr ist gleich der angewandten Salzmenge. So wurden in einem Falle 8,45 Grm. Natronsalz angewandt, das Destillat wog 2,01 Grm., der Rückstand im Rohr 6,32 Grm., in einem andern Falle wurden verwandt 9 Grm. Natronsalz, das Destillat betrug 3 Grm., der Rückstand 6 Grm.

Dieser Rückstand im Rohr, der ein hellbraunes zusammengesintertes Aussehen angenommen hat, besteht nun aus kohlensaurem Natron, aus dem unverändert gebliebenen, dem Salze von Anfang an beigemengten essigsauren Natron, braunen harzartigen Substanzen von saurer Natur und dem Natronsalz einer festen, krystallisirbaren, gegen 260° überdestillirbaren Säure, der nämlichen, die bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf das Natronsalz mit entstanden ist. Von diesen Producten soll später die Rede sein.

Die Aethylen-di-methylencarbonsäure ist also eine vollkommen farblose Flüssigkeit, die den corr. Siedepunct 180°,8 besitzt, von dumpfem obstartigen Geruch, der, wenn er verdünnt ist, an Erdbeeren erinnert. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei + 5°: 1,03. Im vollkommen trocknen Zustande ist sie ohne Reaction auf Lackmus, sie dunstet davon einfach ab, jede Menge von Wasser aber, die dazu gebracht wird, verursacht eine starke Röthung. Dies letztere Verhalten habe ich früher von einer Zersetzung der Säure abgeleitet, da die im Vorhergehenden erwähnten Eigenschaften mehr für eine Aetherart sprachen und der Verbindung, dieser Ansicht folgend, den Namen Di-methylen-carbonsäure-Aether (Di-acetsäure-Aether) gegeben, ich habe indess bei der fortgesetzten Untersuchung gefunden, dass sie wirklich eine Säure ist, da sie sich mit Basen einfach unter Wasseraustritt vereinigt. Das charakteristischste Verhalten, welches diese Säure oder die Lösung ihrer Salze zeigt, ist das zu einer neutralen Eisenchloridlösung. Dieselbe wird dadurch prächtig dunkelviolettroth (dunkelkirschroth) gefärbt und zeigt diese Färbung noch bei starker Verdünnung. Beim Kochen mit Wasser wird sie scheinbar nicht verändert, sie destillirt mit den Wasserdämpfen leicht über und erscheint wieder als Oel. Wird sie dagegen mit starken Säuren in wässeriger Lösung erwärmt, wie z. B. mit Salzsäure oder mit starken Basen, z. B. Natronlauge oder Barythydrat, so löst

sie sich rascher auf und zersetzt sich, wie es vom Natronsalz angegeben. Im ersteren Falle tritt dann eine reichliche Kohlensäureentwickelung ein, die auch beim nachherigen Erkalten fortdauert. Das Nämliche geschieht, wenn man eine concentrirte Lösung ihres Natronsalzes mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Ausser der Kohlensäure werden dann auch offenbar Alkohol und Aceton gebildet. Anders als das Verhalten des Natronsalzes ist das des weiter unten beschriebenen Kupfersalzes, beim Kochen desselben mit Wasser trennt sie sich einfach vom Kupferoxyd, sie nimmt an dessen Stelle 1 Mgt. Wasser auf und destillirt mit den Wasserdämpfen über. Ihr Kupfersalz verhält sich also ähnlich, wie kohlensaures Kupferoxyd, das auch mit Wasser gekocht die Säure, freilich im wasserfreien Zustande, verliert. Wird sie aber mit Wasser im verschlossenen Rohr auf 150⁰ erhitzt, so zersetzt sie sich vollkommen, es entsteht Kohlensäure, die starken Druck im Innern des Rohres bedingt, und jedenfalls Aceton und Alhohol nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH^2CO^2 \\ CH^2CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} + 2\,HO = \begin{matrix} CH^4 \\ CH^2 \end{matrix}\Big)\,CO^2 + C^2H^4\Big\{\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} + CO^4$$

Der

Aethylen-di-methylencarbonsaure Baryt
(Aethyl-di-acetsaurer Baryt)

wird erhalten, wenn man zu der Säure vorsichtig Barytwasser fügt, bis sie gelöst und neutrale Reaction eingetreten ist. Die Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Schwefelsäure rasch zur Trockne verdunstet, hinterlässt das Barytsalz als eine amorphe, farblose, ganz durchsichtige Masse, die beim nachherigen Auflösen in Wasser sich unter Zurücklassung kleiner Mengen kohlensauren Baryts wieder löst. Die filtrirte Lösung wieder so rasch eingedunstet, hinterlässt beim abermaligen Lösen im Wasser wieder kohlensauren Baryt. Es zersetzt sich also eine Lösung des Barytsalzes, wie eine Lösung des Na-

tronsalzes, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Rascher geschieht dies hier, wie dort, beim Kochen der Lösung, es trübt sich dann die Flüssigkeit bald unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt.

Das

Aethylen-di-methylencarbonsaure Kupferoxyd
(Aethyl-di-acetsaures Kupferoxyd)

ist ein durch seine Unlöslichkeit in Wasser und seine krystallinische Beschaffenheit charakteristisches Salz der Säure. Es entsteht im reinen Zustande, wenn man die eben bereitete Lösung des Barytsalzes mit einer ganz neutralen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd so lange vermischt, als die Flüssigkeit keine, oder nur eine schwachgrüne Färbung zeigt. Ein Ueberschuss von essigsaurem Kupferoxyd ist wegen der Löslichkeit des Salzes darin zu vermeiden. Es ist blassgrün, von deutlich krystallinischem Aussehen, und so lange es mit der Flüssigkeit in Berührung ist, atlasglänzend, unter dem Mikroskop zeigt es sich aus lauter langen, häufig concentrisch gruppirten Nadeln bestehend. Man erhält es als einen sonst gleich gearteten, nur etwas blasser aussehenden Niederschlag, wenn man eine Lösung des ursprünglich erhaltenen Natronsalzes sogleich nach ihrer Bereitung mit essigsaurem Kupferoxyd vermischt, bis die Färbung der Flüssigkeit grünlich erscheint. So bereitet ist es nicht ganz rein, sondern enthält etwas kohlensaures Kupferoxyd beigemengt. Die Anwesenheit des letzteren in geringer Menge ist, wie die Analysen zeigen, auch bei dem aus dem Barytsalz bereiteten nicht ganz zu umgehen, da auch hier ein etwas geringerer Kohlenstoffgehalt gefunden wurde. Das Salz ist im Wasser unlöslich, wasserfrei und explodirt beim stärkeren Erhitzen. Der Kupfergehalt kann deshalb nicht durch unmittelbares Glühen bestimmt werden.

I. 0,188 Grm. der aus dem Natronsalz dargestellten, über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lieferten 0,052 Grm. Kupferoxyd = 27,7 Proc.

0,254 Grm. eben dieser Verbindung gaben 0,3715 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,101318 Grm. = 39,9 Proc. Kohlenstoff und 0,125 Grm. Wasser, entspr. 0,01389 Gramm = 5,5 Proc. Wasserstoff.

II. 0,1555 Grm. der aus der Säure mit Hülfe des Barytsalzes dargestellten Verbindung über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,03825 Grm. Kupferoxyd = 24,6 Proc.

0,186 Grm. derselben Verbindung gaben 0,290 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,07909 Grm. = 42,5 Proc. Kohlenstoff und 0,097 Grm. Wasser, entspr. 0,01078 Gramm = 5,8 Proc. Wasserstoff.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C^6	=	44,8	39,9	42,5
H^9	=	5,6	5,5	5,8
O^5	=	24,9	—	—
CuO	=	24,7	27,7	24,6
		100,0.		

Das trockne Kupfersalz ist sehr voluminös und leicht, es kann nur kurze Zeit auf 100⁰ ohne Gewichtsverlust erhitzt werden, bei fortgesetztem langsamen Erhitzen über 100⁰ hinaus erleidet es dauernd Gewichtsabnahme, ohne sein Aussehen wesentlich zu verändern, gegen 170⁰ ist es etwa 65 Proc. leichter und mehr gelbgrün geworden und von etwas geschmolzenem Aussehen. Wird es im Röhrchen rascher erhitzt, so schmilzt es vollkommen, aber alsbald beginnt eine Zersetzung, die sich durch die Sublimation von w e i s s e n w o l l i g v e r f i l z t e n n a d e l f ö r m i g e n K r y s t a l l e n bemerkbar macht. Ich habe dieses Sublimat bis jetzt aus Mangel an Material noch nicht näher untersuchen können. Wird das Kupfersalz mit einer verdünnten wässerigen Säure übergossen, so wird es ölig, indem sich die Säure abscheidet und einen Theil des Salzes durch Umhüllung vor dem weiteren Zersetzen schützt. Beim Erwärmen löst sich alles auf.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Kupfersalzes

beim Kochen mit Wasser: es wird allmälig dunkler, während mit den Wasserdämpfen ein ölförmiger Körper übergeht, der sich in einer grösseren Menge wässerigen Destillates wieder löst. Durch wiederholte Destillationen (immer so lange, als noch Oeltropfen erscheinen) wird es vom Wasser befreit, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es besitzt der Hauptsache nach den Siedepunct der Säure 180⁰ und zeigt die charakteristische Reaction mit Eisenchlorid. Der von 170⁰ — 180⁰ übergegangene Theil wurde analysirt.

0,206 Grm. desselben lieferten 0,3855 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,105136 Grm. = 51,0 Proc. Kohlenstoff und 0,1445 Grm. Wasser, entspr. 0,016056 Gramm = 7,8 Proc. Wasserstoff.

Da die Formel: $C^6H^{10}O^6$ aber verlangt: 55,4 Proc. Kohlenstoff und 7,7 Proc. Wasserstoff, so glaubte ich, die Substanz sei noch mit einer kohlenstoffärmeren zweiten verunreinigt und unterwarf sie abermals der Destillation, wieder das von 170⁰ — 180⁰ Uebergehende zur Analyse verwendend. Das Resultat indess blieb das nämliche, es wurden 51,0 Kohlenstoff und 7,9 Proc. Wasserstoff gefunden.

Welche Beimengung diese Abweichung der analytischen Resultate von den berechneten verursacht, kann ich nicht sagen, da mir nur wenig Material zu Gebote stand. Dass die erhaltene Substanz aber hauptsächlich unsere Säure ist, geht daraus hervor, dass sie sich gegen Barytwasser vollkommen wie sie verhält und dass die Lösung des Barytsalzes mit essigsaurem Kupferoxyd dasselbe Kupfersalz der Form u. s. w. und auch dem Kupfergehalt nach lieferte. Es gaben nämlich: 0,0567 Gramm desselben 0,0140 Grm. = 24,7 Proc. Kupferoxyd, wie es die Formel verlangt.

Wenngleich darnach das Kupfersalz beim Kochen mit Wasser sich in Säure und Kupferoxyd zersetzt, so geschieht das doch nicht so, dass alle Säure des Salzes wieder erhalten werden kann; ein grösserer Theil zerfällt dabei wie sonst in

Kohlensäure, Alkohol und Aceton, weshalb es unpraktisch ist, die Säure auf diese Weise darzustellen.

Fügt man bei der Darstellung des Kupfersalzes etwas mehr essigsaures Kupferoxyd zu, als zur Umsetzung nöthig ist, so erhält man ein schön maigrünes Filtrat, das vielleicht eine Doppelverbindung des Aethylen-di-methylencarbonsauren mit dem essigsauren Kupferoxyd enthält, da sich ersteres in letzterem reichlich löst. Wird dieses Filtrat auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich eine grosse Menge kohlensaures Kupferoxyd aus, indem flüchtige Substanzen entstehen. Es findet hierbei also leichter als bei reinem Kupfersalz die Zersetzung der Säure, dem Natronsalz analog, statt.

Die übrigen Metalloxydsalze der Aethylen-di-methylencarbonsäure scheinen bis auf das Silbersalz, welches sich beim Vermischen der Natronsalzlösung mit salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser Niederschlag, der sich bald unter Schwärzung, auch bei Ausschluss des Lichtes zersetzt abscheidet, in Wasser löslich zu sein, da sie auf entsprechende Weise als Niederschläge nicht erhalten werden. Man sieht, dass in Bezug auf die Löslichkeit ihrer Salze unsere Säure der Essigsäure gleicht, die ebenfalls mit Silberoxyd und Kupferoxyd schwerlösliche, sonst aber leichtlösliche Salze bildet.

Das

Aethylen-di-methylencarbonsaure Aethylen
(Aethyl-di-acetsaures Aethyl)

ist leicht zu erhalten durch Wechselzersetzung des Natronsalzes mit Jodwasserstoff-Aethylen (Jodäthyl). Man setzt die beiden Substanzen, im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte, im verschlossenen Rohr einer allmälig steigenden Temperatur, zuletzt 160°—170°, während zweier Tage aus. Die erst lockere Natronverbindung zergeht allmälig, es bildet sich viel Flüssigkeit, während das feste Salz pulverförmiger wird. Der Röhreninhalt wird nun mit Wasser geschüttelt, wodurch das feste Jodnatrium gelöst wird, während sich der ölförmige Inhalt auf

die Oberfläche der Salzlösung begiebt. Nachdem man die Flüssigkeit entfernt hat, bringt man das Oel in eine Retorte, die man im Wasserbade erwärmt. Etwa vorhandenes überschüssiges Jodwasserstoff - Aethylen, als auch gebildetes essigsaures Aethylen wird dabei der Hauptsache nach verflüchtigt. Zur Entfernung des Farbstoffes wird dann der bräunliche Retorteninhalt mit eingesenktem Thermometer der Destillation entweder sogleich für sich unterworfen, oder erst mit Wasserdämpfen einmal überdestillirt, und nach dem Entwässern rectificirt. Das bei 195⁰—196⁰ Uebergehende ist die reine Verbindung.

I. 0,2048 Grm. der sogleich für sich destillirten Verbindung lieferten 0,4575 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,12478 Grm. = 60,9 Proc. Kohlenstoff und 0,168 Gramm Wasser, entspr. 0,01867 Grm. = 9,1 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2514 Grm. der erst mit Wasser überdestillirten und dann rectificirten Verbindung lieferten 0,5594 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,15256 Grm. = 60,7 Procent Kohlenstoff und 0,2050 Grm. Wasser, entspr. 0,02278 Grm. = 9,0 Proc. Wasserstoff.

Die Verbindung besitzt demnach die Formel:

$$\left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ HO, C^2H^4 \end{matrix}$$

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C^8	=	60,7	60,9	60,7
H^{14}	=	8,9	9,1	9,0
O^6	=	30,4	—	—
		100,0.		

Der Hergang verläuft also nach folgender einfacher Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ NaO \end{matrix} + C^2H^4, HI =$$

$$= \begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO, C^2H^4 \end{matrix} \right. + NaI$$

Das reine Aethylensalz ist farblos, riecht eigenthümlich dumpfätherisch, besitzt den corr. Siedepunct 198⁰ und bei + 12⁰ das specifische Gewicht = 0,998. Sie ist etwas in Wasser löslich, in kaltem mehr als im warmen, weshalb sich ihre wässerige Lösung schon beim Erwärmen mit der Hand zu trüben beginnt, sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben, weder für sich, noch mit Wasser. Barythydrat zersetzt sie in der Kälte langsam unter Bildung von kohlensaurem Baryt. Ein Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung zu zwei Tropfen des Aethylensalzes in Wasser gelöst, bewirkt nach einiger Zeit eine blaue Färbung, wesentlich von der dunkelkirschrothen der übrigen Salze verschieden.

(Fortsetzung folgt).

Ueber die verschiedenen Methoden der quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium und über ihre Anwendbarkeit bei der Untersuchung verschiedener Opiumsorten.

Ein Vortrag,

gehalten während des Wintersemesters 1864/65 im akademisch-pharmaceutischen Vereine zu Berlin von

Dr. C. Schacht,

Apotheker in Berlin.

In dem Erlass, welcher der neuen preussischen Pharmakopöe vorgedruckt ist, steht unter No. 2., dass die Apotheker zwar diejenigen chemischen und pharmaceutischen Präparate, welche sie selbst zweckmässig anzufertigen behindert sind, aus andern Apotheken, chemischen Fabriken oder Droguenhandlungen entnehmen dürfen, aber für die Reinheit und Güte der angekauften Präparate unbedingt verantwortlich sind. Was nun die

Prüfung der käuflichen chemischen Präparate betrifft, so ist diese fast in allen Fällen eine bei weitem leichtere und wenig umständlichere, als die unserer andern Droguen und Rohmaterialien, deren Untersuchung aber um so mehr für jeden Apotheker eine Nothwendigkeit ist, als es gerade von ihrer guten Beschaffenheit abhängt, ob die aus ihnen dargestellten Composita dem Arzneischatze zum wahren Nutzen gereichen können. Zur letzterwähnten Classe gehört nun auch das Opium, welches wie bekannt in Pulverform von vielen Aerzten in Betreff seiner Wirkung auf den Organismus höher geschätzt wird, als das Morphin selbst und seine Salze. Seit langer Zeit ist es nun das Bestreben vieler Forscher gewesen, eine möglichst genaue Bestimmung des Morphins im Opium zu geben, und die Literatur über diesen Gegenstand ist eine so umfangreiche, dass man schon aus dieser allein den Schluss zu ziehen berechtigt erscheint, wie höchst wichtig die Sache sein muss.

Aus der grossen Anzahl der früher angegebenen Methoden der quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium will ich folgende hervorheben.

a) Nach Couërbe wird der Opiumauszug mit Kalkmilch gekocht, so dass sich das Morphin löst, während das Narcotin zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wird mit einer Säure gesättigt und dann das Morphin mit Ammoniak gefällt.

b) Nach Dublanc wird der mit Schwefelsäure angesäuerte klare wässerige Auszug des zu untersuchenden Opiums mit einem frisch bereiteten Galläpfelaufguss gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit einem geringen Ueberschuss von Kalkerdehydrat vermischt. Die Mischung wird im Wasserbade getrocknet, gepulvert und mit kochendem Alkohol erschöpft. Dieser löst die Basen, welche durch die Kalkerde von der Gerbsäure getrennt sind, auf und lässt sie beim Verdampfen zurück.

c) Nach Merk kocht man das Opium wiederholt mit Alkohol aus, dampft das Filtrat nach Zusatz

von kohlensaurem Natron zur Trockne ein. Der braune Rückstand wird mit Wasser wiederholt behandelt, die Flüssigkeit abgegossen und dann der Rückstand mit Alkohol von 0,85 eine Stunde lang stehen gelassen. Man bringt Alles auf ein Filtrum, wäscht mit Alkohol nach, löst den Niederschlag in Essigsäure auf, filtrirt, fällt mit H^3N und bringt das ausgeschiedene Morphin nach 24 Stunden auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filtrum.

d) Nach Duflos versetzt man den mit kaltem Wasser bereiteten Auszug mit $^1/_8$ *Kali bicarbonic.*, lässt 12 Stunden stehen, Narcotin hat sich ausgeschieden. Das Filtrat wird gekocht, so lange sich Kohlensäure entwickelt. Nach 24 Stunden hat sich das Morphin ausgeschieden. Um es vom anhängenden Narcotin zu befreien, löst man es in sehr verdünnter Schwefelsäure auf, setzt Alkohol hinzu und schlägt das Morphin mit H^3N nieder.

e) Mohr zieht das Opium dreimal mit Wasser aus, concentrirt die vereinigten Auszüge und giesst sie dann nach der Filtration in eine kochende Kalkmilch, welche an Kalkerdehydrat circa $^1/_4$ des angewandten Opiums beträgt. Den Brei lässt er einige Minuten lang kochen und bringt ihn dann auf ein leinenes Colatorium. Jetzt wird der Brei mit kochendem Wasser ausgewaschen und schliesslich ausgepresst. Die ablaufende weingelbe Flüssigkeit wird bis zur doppelten Menge des angewandten Opiums eingedampft, filtrirt und dann im Kochen mit $^1/_{16}$ des Gewichts des Opiums an H^4NCl versetzt, wodurch das Morphin niedergeschlagen wird. Durch Auflösen in HCl, Behandeln mit Thierkohle und Fällen mit H^3N wird es gereinigt.

f) Nach Thiboumery zieht man das Opium viermal mit kaltem Wasser aus, dampft alles zum Extract ein, behandelt letzteres mit Wasser und fällt die Lösung in der Hitze mit Ammoniak. Nach dem vollständigen Erkalten filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn erst mit kaltem Wasser ab, dann mit Alkohol von 0,94

spec. Gew. bis zur völligen Entfärbung und löst ihn dann in kochendem Alkohol von 0,84 spec. Gew., unter Zusatz von etwas Thierkohle. Nach der Filtration lässt man das Morphin krystallisiren.

g) Gregory's Methode (s. 6. Ausgabe der preuss. Pharmakopöe).

h) Guillermond extrahirt 15 Theile des gepulverten Opiums mit 60 Th. Alkohol von 70 Proc., filtrirt den Auszug und erschöpft die Remanenz wiederholt mit Alkohol, die gemischten und filtrirten Flüssigkeiten werden dann mit 4 Th. H^3N durch Schütteln vermischt. Nach 12 Stunden hat sich das Morphin in gefärbten Krystallen, untermischt mit meconsaurem H^3N und weissen Prismen von Narcotin abgesetzt. Durch Abschlämmen lassen sich dann die feinen leichten Narcotinkrystalle von den schweren, auch fest am Glase sitzenden des Morphins trennen und diese sind, um das meconsaure Ammoniak zu entfernen, nur auszuwaschen.

i) Reveil, der mehrere Sorten von persischem Opium untersuchte (*Journ. de Pharm. et de Chim. 38. 101*) und zuerst nähere Mittheilung über diese Opiumsorte machte, hat nun im Laufe seiner Untersuchung gefunden, dass bei Anwendung der Methode von Guillermond

α) die vorgeschriebene Menge von Alkohol nicht hinreichend sei zur vollständigen Erschöpfung des Opiums;

β) dass aus dem mit H^3N versetzten Auszuge nach 12 Stunden noch nicht alles Morphin auskrystallisirt sei;

γ) dass das Abschlämmen des Narcotins nur unvollständig oder in vielen Fällen nicht ausführbar sei.

In Betreff des *Opium persicum* selbst will ich hier anführen, dass Reveil verschiedene Sorten desselben untersuchte und sämmtliche für Kunstproducte hinstellte, die sich aber durch ihre Form unterscheiden liessen. Die eine Form ist die in Stangen, circa $^1/_2$ Unze wiegend, in geglättetes, bald weisses, bald rosenfarbiges Papier

gewickelt und dieses mit einem Baumwollenfaden befestigt. Das Opium selbst war röthlichbraun, fest und sehr bitter schmeckend, auch etwas hygroskopisch. Wasser löste 82,6 Proc. auf, in 85proc. Alkohol lösten sich 81,6 Proc. Reveil fand in demselben

8,15 Proc. Morphin
4,15 „ Narcotin
15,00 „ Traubenzucker.

Die andere Sorte kam theils in sphärischen Kuchen, theils in unregelmässigen leberfarbigen Massen, theils in glatten, mit unbekannten Pflanzenblättern umgebenen Kuchen im Handel vor. Auch diese sind charakterisirt durch ihre helle Farbe, durch ihre Gleichförmigkeit in der Substanz, vor Allem aber durch die grosse Menge der in Wasser und Alkohol löslichen Bestandtheile, durch den grossen Gehalt an Zucker und Narcotin. Reveil hält sie deshalb für künstliche Massen, zu deren Fabrikation viel Aprikosenmus gebraucht wird.

	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.
In Wasser lösliche Stoffe	84,2	76,5	79,2
In Alkohol von 85 $^0/_0$	80,6	93,7	75,6
Morphin	6,4	7,10	5,10
Narcotin	5,6	9,05	9,90
Traubenzucker.......	31,6	13,90	31,60

Durch den Gehalt an Traubenzucker werden diese Arten Opium hygroskopisch.

Neue Aufschlüsse über *Opium persicum* haben wir erhalten durch eine Abhandlung von

k) Guibourt (*Journ. de Pharm. et de Chim. 41. 5—20, 97-116 u. 177-204*), in welcher derselbe die Resultate seiner Forschungen über die Opiumsorten aus der asiatischen Türkei, aus Aegypten, Persien, Indien und Frankreich mittheilt. Die Arbeit Guibourt's ist hervorgerufen worden durch eine Fehde, in welche Guibourt mit einem andern Forscher dadurch gerieth, dass Ersterer das von Reveil untersuchte *Opium persicum* für verfälscht erklärte, während sein

Gegner die Ansicht aufstellte, dass gar kein unverfälschtes Opium im Handel vorkäme, und dass es dabei nur darauf ankäme, mit was und in welchem Grade die Verfälschung statt gefunden hätte. Guibourt sagt nun, dass jetzt in der für das beste Smyrnaer Opium gehaltenen Sorte selten mehr als 3—6 Proc. Morphin enthalten sei, auch hätte Crusius (*Zeitung des nordd. Apotheker-Vereins, 1862*) auch nicht mehr als 6 Proc. gefunden, und dass ein Opium mit 8—10 Proc. Morphin schon ein ausgezeichnetes zu nennen sei. Ganz reines Opium fände man jetzt selten im Handel.

Ich will hier einschalten, dass die Opiumfabrikation in Frankreich von Jahr zu Jahr grössere Dimensionen annimmt; so sind im Jahre 1857 nur im Departement Somme Quantitäten Opium gewonnen worden, die einem Werthe von 1,900,000 Francs entsprechen.

Bénard und Deschamps haben in diesem *Opium gallicum* 16—22 Proc. Morphin gefunden und aus diesen Resultaten kann der Schluss gezogen werden, dass die Production des Opium in Frankreich nicht allein sehr lucrativ sei, sondern dass auch das *Opium gallicum* sich dem besten türkischen Opium an die Seite stellen kann.

Guibourt hat nun 19 verschiedene Sorten türkisches Opium untersucht und sowohl das Morphin als auch den Wassergehalt bestimmt. Er bezweifelt nun, dass das Opium 33—53 Proc. Wasser enthalten könnte, ich habe aber selbst im Continental-Opium 32,7 Proc. Wasser gefunden. Guibourt bemerkt nun ganz richtig, dass je reicher ein Opium an Wasser sei, um so geringer wäre auch der Morphingehalt, und dass, wenn auch Fabrikanten auf den Wassergehalt wenig Werth legen, es für den Apotheker eben so unvortheilhaft sei, ein an Wasser reiches als ein gefälschtes Opium zu kaufen. Man muss das Opium erst auf einen normalen Grad von Trockenheit bringen, und dann untersuchen.

Guibourt hat auch den Gehalt an Wasser in den vielen Arten dreimal bestimmt:

Digitized by Google

1) bei dem käuflichen weichen Zustande,
2) bei dem an der Luft erhärteten Zustande,
3) bei dem bei 100° C. ausgetrockneten Zustande.

Die Methode, welche Guibourt zur Morphinbestimmung anwendet, ist eine modificirte Guillermond'sche. Die Verbesserungen, welche Reveil für diese Methode angeführt hat, habe ich schon angegeben. Guibourt sagt nun ferner, dass

1) die vorgeschriebene Menge H^3N nicht genüge, weil sich auch basisch meconsaures Morphin ausscheide;
2) dass es zweckmässig sei, das Opium bei 100° C. getrocknet und gepulvert anzuwenden, weil hierdurch die Behandlung mit Alkohol erleichtert würde;
3) dass kalter Alkohol zum Ausziehen anzuwenden sei, da bei Anwendung von heissem Alkohol die Klärung sehr schwer eintrete;
4) dass es gut sei, das durch H^3N ausgeschiedene Gemisch von Morphin und Narcotin nicht mit Wasser, sondern zuerst mit 50proc., dann mit 40proc. Weingeist auszuwaschen, weil Wasser aus der alkoholischen Flüssigkeit harzige Materien auf das Morphin niederschlage;
5) Aether sei zur Trennung des Narcotins vom Morphin in bedeutender Menge anzuwenden;
6) dass das so erhaltene Morphin stets meconsauren CaO enthalte, der als saures Salz im Opium vorkommt, sich als solches in Alkohol löse und dann durch H^3N als neutrales Salz niedergeschlagen würde.

Das Morphin muss also nach dem Wägen wieder in Alkohol gelöst und der ungelöste meconsaure CaO gewogen und abgezogen werden.

Nach diesem modificirten Guillermond'schen Verfahren hat nun Guibourt 19 Sorten türkisches Opium untersucht und bei dieser Untersuchung einige wichtige Erfahrungen gemacht.

1. Die mit H^3N versetzte Flüssigkeit darf nicht zu

lange an der Luft stehen, weil sie sonst Sauerstoff absorbirt, durch welchen das Morphin oxydirt ist und so für die Bestimmung verloren geht.

2. Dass man, wenn aus dem Opium zuerst ein trocknes Extract dargestellt und dann dieses wie angeführt ist mit Alkohol etc. behandelt wird, die Ausbeute an Morphin stets grösser sei, als wenn das Opium direct mit Alkohol behandelt wird. Die Ursache davon liegt in dem Fettgehalt des Opiums, und je grösser derselbe sei, desto weniger beträgt das Morphin, welches direct durch Alkohol erhalten wird.

Wie nöthig es ist, ein Extract darzustellen und in diesem das Morphin zu bestimmen, geht aus folgendem Beispiele hervor.

Ein Stück, welches die harte Kruste und den innern weichen Theil zu gleichen Theilen enthielt, wie in dem ganzen Brode, verlor 13,18 Proc. Wasser bei 100⁰ C. und gab direct mit Alkohol etc. behandelt nur 4,77 Proc., für das bei 100⁰ C. getrocknete 5,49 Proc. Morphin. Dagegen bekam Guibourt daraus mit Wasser 64,52, für das bei 100⁰ C. getrocknete 73,48 Proc. eines trocknen Extracts und aus diesem nach dem obigen Verfahren so viel Morphin, dass es 13,4 und für das bei 100⁰ C. getrocknete 15,26 Proc. betrug.

Die *Pharmacopoea belgica nova* verlangt neben einem guten Opium auch noch eine Art von Extract aus demselben, unter dem Namen *Opium depuratum*. Pasquier (*Journ. de Pharm. d'Anvers, XVI. 174*) macht nun darauf aufmerksam, dass ein gutes, morphinreiches Opium noch kein morphinreiches *Opium depuratum* zu geben braucht und umgekehrt. Als Beispiel diene Folgendes. Ein Opium, das bei der Prüfung 4,5 Proc. Morphin gab, gab 68 Proc. *Opium depurat.* mit 6,32 Proc. Morphin, und ein anderes Opium mit 3,73 Proc. Morphin gab nur 45 Proc. *Opium depurat.* mit 8,29 Proc. Morphin. Die Ursache liegt in der verschiedenen Menge der in Wasser unlöslichen

Bestandtheile des Opiums. Letztere sind also bei der Werthbestimmung des Opiums sehr zu beachten.

Das in dem Opium enthaltene Fett ist also ein Hinderniss für das Ausziehen des Morphins durch Alkohol. Man erhält um so weniger Morphin, je mehr Fett im Opium enthalten ist. Die Darstellung eines Extracts ist nothwendig.

Aus den Untersuchungen Guibourt's ersieht man, dass es möglich und leicht ist, ein Opium zu erlangen, welches im Durchschnitt 15 Proc. Wasser enthält, von denen 7,5 Proc. durch Nachtrocknen an der Luft verloren gehen und welches im Durchschnitt weich 12,2, an der Luft erhärtet 13,5 und bei 100^0 getrocknet 14,75 Proc. Morphin enthält.

Den grossen Traubenzuckergehalt des *Opium persic.*, den Reveil in dieser Sorte gefunden hat, erklärt Guibourt nicht wie jener durch eine starke Versetzung mit eingekochtem Aprikosensaft, sondern aus einem Zusatz von Honig, den man nicht aus Gewinnsucht mache, sondern um erstens das Austrocknen des Opiums zu verhindern, zweitens um den bittern Geschmack zu mildern. Diese Mittheilung rührt von Kämpfer her, nach welchem dem *Opium persicum* auch noch Zimmt, Cardamomen, Muskatnuss und Macis zugesetzt werden sollen. Nach Reveil wechseln diese Zusätze und die seit einigen Jahren auf den Markt in Constantinopel gebrachten Sorten persischen Opiums sollen sehr verschieden von einander sein, sowohl was die Bereitung, als die Versetzung anbetrifft.

Guibourt hat in dem stangenförmigen persischen Opium 11,38 Proc. Morphin und 8,37 Proc. Narcotin gefunden. Diese Angaben stimmen mit denen von Reveil. Merk hat kaum 1 Proc. gefunden und meine Resultate stimmen genau mit denen von Merk, wie ich später anführen werde. Auch *Opium gallicum*, welches an verschiedenen Stellen Frankreichs gewonnen war, hat Guibourt untersucht und in demselben bis 22,88 Proc. Morphin gefunden.

Hieraus folgt:

1) dass er es mit wahrem unverfälschten Opium zu thun hatte;
2) dass sehr wenig Narcotin im *Opium gallicum* ist;
3) dass das *Opium gallic.* das beste türkische Opium übertrifft.

Ich komme jetzt zum zweiten Theile meines Vortrages und werde die in neuerer Zeit veröffentlichten Methoden von Hager und F. E. Schacht beleuchten.

A. Die Methode von Hager (*Pharmac. Centralhalle, V. No. 24.*) ist folgende. 100 Theile des gut trocknen Opiumpulvers werden mit der genügenden Menge einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des oxalsauren Ammoniaks zu einem dünnen Brei angerieben und mit so viel Aetzammoniak versetzt, bis die Mischung schwach ammoniakalisch riecht. Den Brei lässt man eine Stunde stehen und verdünnt ihn dann unter Reiben mit dem Pistill, unter allmäligem Zusatz von Alkohol von 0,830 spec. Gew. bis auf 1500 Theile. Die Mischung bringt man auf ein Filtrum und wäscht die breiige Masse so lange mit Alkohol von 0,830 aus, bis das Ablaufende kaum noch gelblich gefärbt ist. Dem Filtrat tröpfelt man eine wässerige Lösung der Oxalsäure bis zur sauren Reaction hinzu (circa 5 Th. Oxalsäure), setzt 100 Th. Wasser hinzu und dampft im Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols ein. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man den Rückstand mit 1000 Th. kalten destillirten Wasser auf. Nachdem die Mischung 1 bis 2 Stunden gestanden hat, wird filtrirt. Das Filtrat von 1250 — 1350 Th. versetzt man mit einer Lösung von 120 Th. krystallisirtem NaO, CO^2 in 360 Th. destillirten Wasser, rührt rasch um und bringt den gelblichen voluminösen Niederschlag sofort auf ein nasses Filter und wäscht sorgsam aus, bis das Filtrat ungefähr 2000 Th. beträgt. Das in einem Cylinderglase gesammelte Filtrat wird mit allmälig zuzutröpfelnden 30 — 40 Th. reinen Aether kräftig durchgerührt und nun 15 — 20 Stunden

bei Seite gestellt, bisweilen auch wohl mit einem Stabe agitirt, um die Fällung zu befördern. Es hat sich dann ein Bodensatz angesammelt, welchen man in ein Filter bringt und mit kaltem Wasser auswäscht. Das Filter wird mit Inhalt ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Auf diese Weise erhält man das Morphin in Gestalt einer grau- oder gelblich-weissen lockern Masse, welche hierauf eine Stunde in lauwarmer Luft getrocknet und dann gewogen wird.

Ich habe nach der Hager'schen Methode drei Sorten Opium untersucht.

I. Smyrnaer Opium.

a) 5 Grm. Opiumpulver, wie es in meiner Apotheke dispensirt wird, gaben 0,5135 Grm. Morphin oder 10,2 Procent.

b) 2 Grm. Opiumpulver von derselben Qualität gaben 0,2020 Grm. Morphin oder 10,1 Procent.

II. Constantinopolit. Opium.

3,2535 Grm. verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,7315 Grm. Wasser oder 22,48 Proc. und gaben 0,2415 Grm. Morphin oder 7,43 Procent.

III. Persisches Opium.

a) 2,545 Grm. gaben, bei 100° C. getrocknet, 0,2685 Grm. Wasser oder 10,5 Proc. und 0,0275 Grm. Morphin oder 1,08 Procent.

b) 2,665 Grm. gaben, bei 100° C. getrocknet, 0,240 Grm. Wasser oder 9 Proc. und 0,0240 = 0,9 Procent Morphin.

Diese Resultate stimmen genau mit denen Merk's überein, während sie von denen Guibourt's und Reveil's sehr abweichen.

B. Methode von J. Schacht (*Archiv der Pharmacie, Bd. 164. 2. Heft*). Das Opiumpulver, wie es in den Apotheken vorräthig ist, wird mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und 24 Stunden stehen gelassen. Man filtrirt dann die klare Flüssigkeit durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filtrum,

rührt den Rückstand wiederum mit destillirtem Wasser an, lässt 24 Stunden stehen, bringt dann das Opium auf das Filtrum und wäscht es somit aus, bis die ablaufende Flüssigkeit fast farblos und geschmacklos erscheint. Der Rückstand auf dem Filtrum darf, bei 100° getrocknet, nicht mehr als 40 Proc. des Opiumpulvers betragen, widrigenfalls das Opium zu viel in Wasser Unlösliches enthielt. Den wässerigen Auszug dampft man auf dem Wasserbade so weit ein, dass der Rest das Fünffache des angewandten Opiums beträgt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat mit noch feuchter, durch HCl gereinigter Thierkohle behandelt. Die nur noch hellgelb gefärbte Flüssigkeit fällt man nach der Filtration mit H^3N. Es darf nur ein geringer Ueberschuss von H^3N genommen werden. Das Gemisch lässt man stehen, bis der Geruch nach H^3N verschwunden ist, und rührt fleissig um, damit sich das Morphin als Pulver und nicht in Krystallen absetzt. Der Niederschlag wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt. Das Gewicht dieses unreinen Morphins darf nicht unter 14 Proc. des angewandten Opiumpulvers betragen. Es enthält noch Narcotin und meconsauren Kalk. Man zerreibt davon, so viel man vom Filtrum herunternehmen kann, in einem kleinen Mörser zu einem sehr feinen Pulver unter Zusatz von Aether, so dass ein dünner Brei entsteht, bringt diesen in eine Kochflasche und setzt dann so viel Aether hinzu, dass die etwa 30 Grm. haltende Flasche zur Hälfte angefüllt ist. Man schüttelt tüchtig durch, lässt absetzen, giesst den Aether ab und wiederholt diese Operation, so lange ein Tropfen des Aethers nach dem Verdampfen noch einen Rückstand lässt. Nach dem Verdampfen des Aethers kocht man den Rückstand in der Kochflasche mit Alkohol von 0,810 spec. Gew. so oft aus, als derselbe noch etwas löst. Das Filtrat wird in einer gewogenen Porcellanschale aufgefangen und in derselben bei gelinder Temperatur zur Trockne verdunstet. Das Gewicht des Rückstandes, welcher rei-

nes Morphin mit etwas Farbstoff ist, muss mindestens 11 Proc. des angewandten Opiumpulvers betragen. Will man das Morphin so rein wie möglich haben, so zerreibt man den Rückstand in der Schale unter Zusatz von Wasser, bringt die breiförmige Masse auf ein getrocknetes und gewogenes Filtrum, wäscht auf demselben aus, zuerst mit Wasser, dann mit sehr verdünntem Alkohol, und trocknet. 10,8—13 Proc. reines Morphin wird erhalten. Dieses Morphin löst sich vollständig in Natron und Alkohol und lässt beim Erhitzen auf dem Platinblech keinen Rückstand.

Ich habe nach der Schacht'schen Methode drei Sorten Opium untersucht.

I. Opium von Smyrna.

a) 1,7447 Grm. gaben 2,440 Grm. = 32,7 Proc. Rückstand und 1,2025 Grm. = 16,14 Proc. unreines Morphin.

b) 2 Grm. gaben 0,6495 Grm. = 32,47 Proc. Rückstand und 0,3240 Grm. = 16,20 Proc. unreines Morphin. Von diesen 0,3240 Grm. gaben 0,2925 Grm. 0,2140 Grm. reines Morphin, also mit Rücksicht auf die ganze Masse 11,85 Proc.

II. Opium von Constantinopel.

2,292 Grm. gaben 0,7495 Grm. Wasser = 32,70 Proc., 0,799 Grm. = 34,85 Proc. Rückstand, und 0,2840 Grm. = 12,44 Proc. unreines Morphin.

III. Persisches Opium.

a) 2,4475 Grm. gaben 0,60 Grm. oder 24,52 Proc. Rückstand und 0,082 Grm. oder 3,35 Proc. unreines Morphin.

b) 2,8745 Grm. gaben 0,7015 Grm. oder 24,41 Proc. Rückstand und 0,0930 Grm. oder 3,24 Proc. unreines Morphin.

Der dritte Abschnitt meines Vortrages handelt von der Anwendbarkeit der beiden letztgenannten Methoden bei der Untersuchung des Smyrnaer, Constantinopolitanischen und Persischen Opiums.

Die Hager'sche Methode hat durch den Autor selbst eine Modification (*Pharmac. Centralhalle, V. Jahrg. No. 27*) erlitten, indem Hager bei der Untersuchung eines Constantinopolitanischen Opiums so entschiedene Resultate erhielt, dass er folgende Aenderungen eintreten liess. Fällt nämlich nach dem Aetherzusatz nur sehr wenig Morphin, so säuert Hager die Flüssigkeit wieder mit etwas Oxalsäure an, dampft ein und fällt nun mit H^3N, wo dann aus der stets tiefbraun gefärbten Flüssigkeit fast völlig weisses Morphin herausfallen soll. Arbeitet man nun genau nach der Hager'schen Vorschrift, so erhält man bei dem sorgfältigen Auswaschen des durch NaO, CO^2 erhaltenen Niederschlages gewöhnlich eine so grosse Flüssigkeitsmasse, dass aus dieser, auch nach dem Zusatz von viel mehr Aether als Hager angiebt, fast kein Morphin herausfällt. Tritt dieser Fall ein, so ist man genöthigt einzudampfen, und hier fällt nun in der Hitze Farbstoff und Harz, die dann das später zu fällende Morphin verunreinigen. Es ist also meiner Meinung nach besser, die nach dem Auswaschen des durch NaO, CO^2 bewirkten Niederschlags erhaltene Flüssigkeitsmasse mit Oxalsäure anzusäuern, einzudampfen, mit durch HCl gereinigter Thierkohle zu behandeln, dann zu filtriren und mit H^3N in der Kälte zu fällen. Bei der Untersuchung des Smyrnaer Opiums nach dieser Methode ist diese Modification nicht unbedingt nöthig, wohl aber bei der Untersuchung des Constantinopolit. Opiums. Persisches Opium kann man nach der Hager'schen Methode nicht auf seinen Morphingehalt untersuchen, hier ist der Schacht'schen unbedingt der Vorzug zu geben. Behandelt man nun das nach der Hager'schen Methode erhaltene Morphin mit Aether, so erhält man nach dem Verdunsten des letzteren Krystalle, die nach der Hofmann-schen Vorschrift eine ganz deutliche Reaction auf Narcotin geben, so dass also die Scheidung des Morphins vom Narcotin auf diesem Wege keine absolute ist. Endlich sagt nun Hager am Schlusse seiner Angabe, dass

man, da sich aus der Fällungsflüssigkeit durch Eindampfen, Beiseitestellen und Filtration $1/2$ Theil Morphin sammeln und ebenfalls $1/2$ Theil als wahrscheinlichen Verlust annehmen lasse, um den wirklichen Morphingehalt zu erhalten, 1 Theil zu der erhaltenen Menge Morphin noch hinzurechnen müsse.

Dieser Schluss macht meiner Ansicht nach die Methode nichts weniger als besser, denn es wird je nach der Uebung und Geschicklichkeit des Arbeitenden der Verlust an Morphin grösser oder kleiner sein.

Die Schacht'sche Methode giebt nun bei der Untersuchung sämmtlicher angeführten Opiumsorten ein gutes Resultat, obwohl dieselbe von dem Autor nur für das officinelle, also für das Smyrnaer Opium angegeben ist, doch erfordert dieselbe viel Zeit und eine geübte Hand. Um es auch wenig Geübten möglich zu machen, leicht und sicher gute Resultate nach dieser Methode zu erzielen, habe ich versucht, das durch Fällen mit H^3N erhaltene Narcotin und meconsaure Kalkerde-haltige unreine Morphin nach der Angabe de Vry's (*Jahresbericht, Jahrgang 1850*) rein darzustellen. de Vry giebt folgenden Gang der Untersuchung an. Er erhitzt das durch Fällung erhaltene Gemisch mit einer verdünnten Lösung von CuO, SO^3, wodurch das Narcotin ungelöst bleibt, während das Morphin unter Ausfällung von basisch schwefelsaurem Kupferoxyd als schwefelsaures Salz in Lösung gehen soll. Aus dem Filtrat soll man das überschüssige CuO durch HS entfernen und dann das Morphin mit H^3N fällen. Um diese Art der Scheidung zu prüfen, habe ich mehrere Versuche gemacht, leider aber keine günstigen Resultate erzielt. Auch ein Versuch mit reinem Morphin gab kein günstiges Resultat. 0,4240 Grm. Morphin gaben nur 0,2080 Grm. Sucht man in dem nach der Angabe Schacht's von Narcotin befreiten Morphin ersteres nachzuweisen, so gelingt dies nicht. Ich habe oft nach der Husemann'schen Angabe versucht, Narcotin nachzuweisen, aber stets ohne Erfolg. Das so erhaltene

Morphin ist also vollkommen frei von Narcotin. Nach diesen Erfahrungen würde ich vorschlagen, bei der Untersuchung des Smyrnaer Opiums entweder die Hager'sche oder die Schacht'sche Methode anzuwenden, bei der Untersuchung des Constantinopolitan. Opiums die modificirte Hager'sche oder die Schacht'sche und schliesslich bei der Untersuchung des persischen Opiums nur die letzte Methode.

Wie Sie sehen, meine Herren, ist die Untersuchung des Opiums, besonders wenn man

1) den Wassergehalt,
2) den Gehalt an in Wasser unlöslichen Bestandtheilen und
3) den Gehalt an reinem Morphin

fixiren will, stets eine langweilige Arbeit. Um so mehr scheint es wünschenswerth, eine Methode zu finden, welche die quantitative Bestimmung des Morphins im Opium auf maassanalytischem Wege möglich macht. Ich komme nun zu dem vierten Abschnitt meines Vortrages.

Kieffer hat (*Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 103*) eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Morphins im Opium angegeben, die zu erproben ich durch ihre Anführung in Limpricht's Lehrbuch der organischen Chemie (S. 1151) veranlasst wurde. Gerade ihre Anführung in einem erst vor Kurzem erschienenen Lehrbuche führte mich zu dem wohl berechtigten Schlusse, dass bis dato noch nichts über die Brauchbarkeit oder Nichtbrauchbarkeit dieser Methode veröffentlicht sei. Obwohl ich nun später, als ich mitten in der Arbeit mich in den Besitz der neuesten Ausgabe der Mohr'schen Titrirmethode setzte, fand, dass Mohr bereits einige Controlversuche gemacht hatte, ohne jedoch näher auf die Sache selbst einzugehen, da er schlechte Resultate, d. h. solche, die von denen Kieffer's sehr abweichen, erhielt, so habe ich mich dennoch nicht durch die vergebliche Mühe Mohr's abschrecken lassen, die Arbeit fortzusetzen und möchte hier Mittheilung machen, zu welchem Resultate ich gelangt bin. Die Kieffer'sche Methode gründet

sich auf die Zersetzung des Morphins in alkoholischer Lösung durch Ferridcyankalium und auf die Messung des unzersetzt gebliebenen Ferridcyankaliums durch Jod und NaO, S^2O^2. Kieffer behauptet, dass sich 1 Aeq. Morphin mit 1 Aeq. Ferridcyankalium zersetze und dass hierdurch ein Maass für die quantitative Bestimmung des Morphins gegeben sei. Auch fügt er hinzu, dass die Einwirkung des Ferridcyankaliums auf das Morphin augenblicklich erfolge. Die erste Behauptung ist falsch, die zweite richtig.

Die von mir angestellten Versuche kann ich in drei Gruppen theilen:

1) Einwirkung von mit Wasser angeriebenem Morphin auf Ferridcyankalium;
2) Einwirkung von Ferridcyankalium auf Morphin in alkalischer Lösung, und zwar sowohl in der Kälte als auch in der Wärme;
3) Einwirkung von Ferridcyankalium auf Morphin in saurer Lösung, ebenfalls in der Kälte und in der Hitze.

Zu diesen zuletzt genannten Versuchen wurde ich durch die saure Reaction des Opiumauszuges, wie ihn Kieffer zur weiteren Untersuchung anwendet, geführt. (Um eine Abkürzung zu erzielen, will ich das Ferridcyankalium A′ und das Morphin A nennen.)

Ad 1. Kieffer erwähnt bei seinen Versuchen den Zersetzungscoëfficienten des A′ gegen A zu finden, an keiner Stelle, dass er einen Zusatz von Alkali für nöthig hält, trotzdem er ganz genau das Verfahren angiebt. Ich verfuhr also ganz so wie Kieffer es vorschreibt, doch blieb das Morphin natürlich trotz starken Reibens fast vollständig unzersetzt. Bringt man von der Flüssigkeit einen Tropfen auf ein Uhrglas, setzt einen Tropfen neutrales Eisenchlorid hinzu, so erhält man sofort Berlinerblau, woraus hervorgeht, dass sich etwas Ferrocyankalium gebildet hat. Die Zersetzung ist eine so unvollständige,

dass es nicht der Mühe lohnt, den unzersetzten Rest des A' zu bestimmen.

Ad 2. Eine abgewogene Menge *Morphin. pur.* wurde in Kali gelöst und zwar ohne Anwendung von Wärme, dann eine abgewogene Menge A' hinzugesetzt, bis zur Lösung desselben etwas Wasser hinzugefügt und dann nach stärkerer Verdünnung mit Wasser Stärke, Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss hinzugesetzt. Ferridcyankalium und Jod zersetzen sich nämlich nicht mit einander. Bringt man aber zu einer concentrirten Lösung beider freie ClH, so entsteht Ferrocyanwasserstoffsäure und Jod scheidet sich aus, denn

$$3\,KCy, Fe^2Cy^3 + KJ + (HCl)^4 = 2(2\,HCy, FeCy) + J + 4\,KCl.$$

Dieses Jod kann durch NaO, S^2O^2 gemessen werden. Dieses Verhalten ist von Lenssen (*Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91. S. 249*) angegeben und zu einer Bestimmung des A' benutzt worden.

$$J + 2\,(NaO, S^2O^2) = NaS + NaO, S^4O^5.$$

Ich muss nun sogleich bemerken, dass sich diese Art der A'bestimmung als vollkommen unbrauchbar gezeigt hat und dass schon deshalb die ganze Bestimmung des Zersetzungscoëfficienten des A' von Kieffer falsch sein muss. A = 0,1605

A' = 0,3055.

Aus der Gleichung:

$$313 : 329 = 0,1605 : x$$

Aeq. des M : Aeq. vom A'

ist x = 0,1744.

Das Morphin ist $C^{34}H^{19}NO^6 + 2\,HO$ und nicht, wie Kieffer annimmt, $C^{35}H^{20}NO^6 + 2\,HO$, da eine ungleiche Anzahl von Kohlenstoff-Atomen in keiner organischen Verbindung vorhanden ist. x ist also die Menge A', welche zersetzt sein muss, sobald sich 1 Aeq. A' und 1 Aeq. A zersetzt. Die Lösung des NaO, S^2O^2 enthält in jedem C.C. 0,0124 Grm. NaO, S^2O^2, denn 1 Aeq. Jod zersetzt 2 Aeq. NaO, S^2O^2 und die normale Jodlösung

enthält in 1 C.C. den 20,000sten Theil des Aequiv. Jod, woraus folgt, dass ich die Lösung des NaO, S^2O^2 so herstellen muss, dass jeder C.C. den 20,000sten Theil von 2 Aeq. des Salzes enthält. Das Aequivalent des NaO, S^2O^2 ist 124, 2 Aeq. sind 248 und der 20ste Theil, also 12,4 Grammen, werden in 1 Liter Wasser gelöst. Jeder Cubikcentimeter enthält jetzt 0,0124 Grm. NaO, S^2O^2.

Jedem Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht nun 0,01645 A', denn der 20,000. Theil vom Aequivalent des A' ist diese Zahl. Es wurden nun gebraucht 1,6 C.C., folglich erhalte ich als Werth des unzersetzt gebliebenen A' 0,02632, d. h. 1,6 . 0,01645. Diesen Werth nenne ich zur Abkürzung x'.

A' — x' = 0,2791 ist das zersetzte A'. Ist nun x = A' — x', so zersetzt sich 1 Aeq. Morphin und 1 Aeq. A'. Hier gestaltete sich nun das Verhältniss wie 2 : 3. Ein zweiter Versuch ergab das Verhältniss 1 : 3, ein dritter 1 : 6, ein vierter 1 : 6 und zwar ziemlich genau A' — x' = 0,5602 und 6 x = 0,5537. Hiernach würden also 6 Aeq. A' 1 Aeq. A zersetzen.

Aus den erhaltenen Werthen geht zur Genüge hervor, dass ein fixes Verhältniss nicht existirt, am wenigsten dass sich A und A' in alkalischer Lösung in äquivalentem Verhältniss zersetzen. Wie ich schon oben angeführt habe, ist diese Art, wie Kieffer das unzersetzte A' zurückmisst, vollkommen unbrauchbar, weshalb ich, um das Nachbläuen zu vermeiden, folgendermaassen verfuhr. Das Morphin wurde in Kali gelöst, dann ohne zu verdünnen A' hinzugefügt, ebenso Jodkalium, HCl im Ueberschuss und Stärkekleister. Jetzt wurde verdünnt und NaO, S^2O^2lösung hinzugefügt. Eine Nachbläuung findet nicht statt, wohl aber, wenn man, wie Kieffer angiebt, verfährt. Durch dieses Nachbläuen ist aber jede Beurtheilung über die Endreaction illusorisch.

C. Mohr hat nun (*Annal. der Chem. und Pharmac., Bd. 105. S. 60*) nachgewiesen, dass je nach dem Grade der Verdünnung die Einwirkung von Jodkalium auf A'

in HCl saurer Lösung eine grundverschiedene ist. Deshalb schreibt schon Lenssen vor, erst nach dem Zusammenbringen von A', KJ und HCl mit viel Wasser zu verdünnen und dann NaO, S^2O^2 hinzuzufügen. Aber auch nach dieser Methode, welche Kieffer nicht einmal angewendet hat, erhält man ungenaue Werthe. C. Mohr hat nun diese Methode verbessert und verfährt folgendermaassen. Er bringt das Jodkalium zu einer verdünnten Ferridcyankaliumlösung, setzt HCl im Ueberschuss hinzu und dann eisenoxydfreien Zinkvitriol. Das sich ausscheidende Ferrocyanzink wird von freiem Jod nicht angegriffen und das zuerst gebildete Ferridcyanzink ist in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht löslich, weshalb man das zu untersuchende Ferridcyankalium in viel Wasser lösen muss. Nach dem Zusatz von ZnO, SO^3 stumpft man die Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Natron ab, das gebildete Ferridcyanzink ist in Ferrocyanzink übergegangen und eine äquivalente Menge Jod hat sich ausgeschieden und kann nun durch NaO, S^2O^2 gemessen werden. Um mich von der Güte dieser Methode zu überzeugen, habe ich einen Versuch gemacht und sehr gute Resultate erzielt.

0,380 Grm. Ferridcyankalium gebrauchten 23 C.C. NaO, S^2O^2lösung, also 23 . 0,01645 = 0,37835 Grm. Die Differenz ist 0,00215.

Diese Methode der Bestimmung des unzersetzten A' benutzte ich nun bei der Einwirkung des Morphins auf Ferridcyankalium und erhielt folgende Resultate:

A = 0,1655	6x = 1,0782
A' = 1,1060	x' = 0,09870
x = 0,1797	A' — x' = 1,0073

Da ich nun trotz der Mohr'schen Methode der Zurückmessung des unzersetzten A' keine genau übereinstimmende Resultate erhielt, behandelte ich das Morphin und das Ferridcyankalium mit Kali in der Hitze.

A = 0,0945
A' = 1,0690

$$x = 0{,}1026$$
$$6x = 0{,}6156$$

Trotz des grossen Ueberschusses des angewandten A′ wird Alles vollständig zersetzt. Hieraus geht deutlich hervor, dass die Zersetzung des Morphins durch A′ in keinem bestimmten Verhältnisse erfolgt.

Da ich nun gefunden hatte, dass auch in HCl saurer Lösung das A′ auf A einwirkt, so versuchte ich, ob die Zersetzung dieser beiden Substanzen vielleicht bei Gegenwart von HCl in einem constanten Verhältniss vor sich gehe. Zu diesem Ende habe ich diese Einwirkung theils in der Kälte, theils in der Wärme vorgenommen, bin aber leider auch hier zu keinem günstigen Resultate gelangt. Behandelt man A mit A′ in der Wärme mit HCl, so erfolgt eine vollständige Zersetzung unter tiefblauer Färbung und Entweichen von HCy. In der Kälte erhielt ich das Verhältniss zwischen A und A′ wie 1 : 3 und wie 2 : 9.

1) A	=	0,070
A′	=	1,2095
x	=	0,0760
x′	=	0,9837
A′—x′	=	0,2258
3 x	=	0,2280
1 : 3.		

2) A	=	0,0685
A′	=	0,3445
x	=	0,07438
3 x	=	0,22314
x′	=	0,00658
A′ — x′	=	0,3378
2 : 9.		

Bei einem dritten Versuche wurde A in heisser HCl gelöst, dann nach dem Erkalten A′ hinzugesetzt.

3) A	=	0,1455
A′	=	1,0140
x	=	0,1579
3 x	=	0,4737
x′	=	0,5050
A′ — x′	=	0,5089

Zu diesen Versuchen wurde ich durch die saure Reaction des Opiumauszuges berechtigt, durch dessen Behandlung mit A′ etc. Kieffer übereinstimmende Resultate erzielt zu haben behauptet, obwohl er früher angegeben hatte, dass A′ in alkalischer Lösung auf A wirke.

Die Angabe Kieffer's, dass sich die andern Opiumbasen gegen A' in alkalischer Lösung indifferent verhalten, habe ich ebenfalls nicht für richtig erachten können.

Morphin
in der Kälte mit A'.

1) In wässeriger Lösung bei Zusatz von Eisenchlorid blaue Reaction, welche durch HCl deutlicher und reiner wurde.

2) In alkalischer Lösung mit Fe^2Cl^3 und HCl versetzt, sofort eine schöne blaue Reaction.

3) In HClsaurer Lösung mit Fe^2Cl^3 versetzt, blaue Reaction.

Narcotin
in der Kälte mit A'.

1) In wässeriger Lösung bei Zusatz von Eisenchlorid zuerst eine bräunliche, dann grüne Färbung, welche durch HCl nicht verändert, später aber grünlich-blau wird.

2) Narcotin mit Kali angerieben, giebt auf Zusatz von Fe^2Cl^3 und HCl eine grüne Reaction.

3) In HClsaurer Lösung mit Fe^2Cl^3 versetzt, blaugrünliche Reaction.

Das angewandte Narcotin war alt, früher aus Opiumrückständen erhalten. Um sicher zu sein, stellte ich mir reines Narcotin dar und wiederholte die erwähnten Reactionen. Die Resultate waren dieselben.

Auch mit Codeïn habe ich ähnliche Versuche angestellt und gefunden, dass Ferridcyankalium sowohl in alkalischer, als auch in HClsaurer und wässeriger Lösung auf Codeïn einwirkt.

In der wässerigen Lösung erhält man eine schöne dunkelgrüne Färbung.

Es ist also bis jetzt nicht möglich gewesen, eine Methode der quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium zu finden, welche sich, was Schärfe und Leichtigkeit anbetrifft, irgend einer guten quantitativen Bestimmung unorganischer Substanzen an die Seite stellen kann. Auch ist es nothwendig, sich je nach der Handelssorte einer andern Methode zu bedienen.

Schliesslich will ich noch anführen, dass ich versucht habe, auf dialytischem Wege den Morphingehalt des Opiums zu bestimmen. Ich erhielt nach 5mal 24stündiger Dialyse in einem Dialysator von 4 Quadratzoll Grundfläche aus 2 Grm. Opiumpulvers, wie es vorräthig ist, 0,2220 Grm. oder 11,1 Proc. unreines Morphin. Wendet man einen achtzölligen Dialysator an, wie ihn Graham vorschreibt, so würde die Dialyse in weit kürzerer Zeit beendet sein.

Berlin, den 25. August 1865.

Ueber Verbreitung des Kupfers im Thierreiche;

von

G. H. Ulex.

Bei niederen Thieren, namentlich Mollusken, war die Gegenwart des Kupfers im Blute schon seit Jahren eine unbestrittene Thatsache. In höheren Thieren dagegen hat man kaum danach gesucht, und wo man danach suchte, wurde meist keines gefunden; so konnte Wackenroder (1853) im Ochsen-, Hammel- und Hühnerblute weder Kupfer noch Blei auffinden; im Entenblute dagegen fand er Kupfer.

Im Blute und im Muskelfleische des Menschen hat man das Vorhandensein von Kupfer und selbst von Blei eben so oft behauptet, als demselben mit Entschiedenheit widersprochen, worüber das Nähere in einer ziemlich vollständigen geschichtlichen Zusammenstellung im Jahresbericht von Liebig und Kopp von 1847 und 1848 nachzusehen ist.

Bis zum Beginn meiner Arbeit in dieser Richtung lag die Sache so, dass man vom Vorhandensein von Kupfer im Blute höherer Thiere nichts Bestimmtes wusste; dass man es im Blute und Fleische der Menschen oft gefunden, oft aber auch vergeblich gesucht hatte, und man es daher als zufälliges Vorkommen bezeichnete, durch

schlecht oder gar nicht verzinnte kupferne Kochgeschirre veranlasst; wofür auch noch der Umstand zu sprechen schien, dass man Kupfer vorzugsweise in der Galle, den Gallensteinen und der Leber des Menschen aufgefunden hatte, welches letztere Organ dem Körper fremde und schädliche Metalle vorzugsweise ansammelt; dass endlich Kupfer im Blute verschiedener Mollusken unzweifelhaft nachgewiesen wurde.

Durch den folgenden Umstand wurde ich auf Aufsuchung von Kupfer in den verschiedenen Thierclassen geführt.

Im Hamburger zoologischen Garten starben vom 17. bis 19. Mai d. J. gegen ein Dutzend Raubthiere unter Symptomen, die auf eine zufällige oder absichtliche Vergiftung schliessen liessen. Die vorgenommene Section derselben gab keine sichern Anhaltspuncte, man hoffte daher durch chemische Untersuchung der Eingeweide Aufklärung zu erhalten und liess diese daher vornehmen. Phosphor, Arsen, Strychnin etc. konnten nicht entdeckt werden, dagegen fand man in allen Gegenständen kleine Mengen von Kupfer. Sämmtliche Thiere waren mit Fleisch von ein und demselben Pferde gefüttert, und da von diesem glücklicher Weise noch vorhanden war, so konnte es mit in den Kreis der Untersuchung gezogen werden. In der That wurde auch hier Kupfer nachgewiesen. Man glaubte nun im Kupfer die Ursache des plötzlichen Todes aller jener Thiere gefunden zu haben und hoffte die Angelegenheit mit Nachweis der Abwesenheit dieses Metalls im Fleische eines gesunden, frisch geschlachteten Pferdes abschliessen zu können. Zur nicht geringen Ueberraschung fand sich aber auch hier Kupfer und zwar in unzweideutigster Weise. Nun wurde ein Stück Rindfleisch in gleicher Richtung untersucht und zwar mit gleichem Erfolg: Kupfer wurde abgeschieden. Jetzt tauchte der Gedanke der Möglichkeit einer allgemeinen Verbreitung des Kupfers im Thierleibe auf und um über diese Ansicht ins Klare zu kommen, wurden die Untersuchungen auf Kupfer auf beliebige Thiere der

verschiedensten Classen ausgedehnt, und zwar in folgender Weise. Vom Muskelfleische oder andern weichen Theilen der Wirbelthiere wurden 50—100 Grm., von wirbellosen Thieren, wie sie vorkamen, getrocknet, 1—15 Grm. genommen. Die, wenn nöthig, grob zerkleinerten Theile wurden in einer Platinschale über einem Bunsen'schen Gasbrenner verkohlt. Die Verbrennung der Kohle zu Asche ist schwierig und zeitraubend, aber unerlässlich, wenn man das Kupfer mit Sicherheit auffinden will. So lange nämlich noch unverbrannte Kohle vorhanden ist, schliesst diese nicht nur das vorhandene Kupfer, sondern selbst das Eisen ein, so dass diese Metalle sich den Einwirkungen der Salzsäure z. B. grösstentheils entziehen. Man kann indess das Verbrennen der Kohle durch Ausziehen derselben mit kochendem Wasser, also durch Entfernung der in Wasser löslichen Salze befördern. Die abfiltrirte Lösung enthält phosphorsaure, salzsaure und schwefelsaure Alkalien, aber kein Kupfer und kann daher beseitigt werden. Das Filter mit der Kohle wird getrocknet, letztere vom Filter getrennt und völlig eingeäschert. In der Asche befindet sich das Kupfer als Oxyd. Man befeuchtet sie mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, erwärmt gelinde, setzt etwas Wasser hinzu, filtrirt und wäscht aus. Die vollkommen wasserhelle Flüssigkeit wird mit 20—30 C.C. Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Wird sie jetzt auch nur gelblich oder bräunlich, so kann man sicher sein, Kupfer vor sich zu haben; oft aber wird sie schwarzbraun und selbst braunschwarz. Man lässt an einem warmen Orte die Flüssigkeit einige Stunden stehen, worauf ein brauner oder schwarzer Absatz sich bildet, den man abfiltrirt und auswäscht. Das sehr kleine Filter wird mit dem Niederschlag getrocknet und verbrannt. Die Asche, mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure erwärmt, giebt mit Aetzammoniak eine blaue Lösung. Ueberzeugender jedoch ist es, die Asche des Filters mit seinem Inhalt mit etwas Soda zu vermengen und auf Kohle mittelst der innern Löthrohrflamme zu reduciren, die geglühte Masse sammt

den umgebenden Kohlentheilchen in einem Achatmörser mit Wasser zu zerreiben und die Kohlentheilchen abzuschlämmen, worauf rothe Kupferflitterchen zurückbleiben. Nicht selten erhält man statt der rothen, metallglänzende graue oder gelblich-grüne Flitterchen. In diesem Falle wurde mit dem Kupfer Blei gefällt und reducirt, welche Legirung die rothe Farbe des Kupfers verdeckt.

Bei der Einfachheit dieser Operation und bei der Anwendung so geringer Mengen von Reagentien, die überdies auf Abwesenheit von Kupfer so leicht zu prüfen sind, kann von Hineintragen von Kupfer durch dieselben keine Rede sein; das gefundene Kupfer muss Bestandtheil des untersuchten Objects sein.

Der qualitative Nachweis des Kupfers ist demnach ungemein leicht und einfach und wird Jedem gelingen, der mit Aufmerksamkeit arbeitet, und Allen, welche noch an der allgemeinen Verbreitung desselben im Thierleibe zweifeln und Einwände von zufälligem Vorkommen durch schlecht verzinnte kupferne Kochgeschirre u. dgl. machen sollten, möchte ich folgende zwei leicht auszuführende Experimente empfehlen:

1) Man trockne das Gelbe eines hartgekochten Hühnereies, verkohle und äschere es ein und behandle es wie oben angegeben, so wird man Kupferflitterchen erhalten.

2) Man umwickle 2—3 Grm. Badeschwamm mit einem Platindraht und äschere ihn in der freien Bunsen'schen Gasflamme ein, und man wird nach dem obigen Verfahren gleichfalls Kupferflitterchen erhalten.

So leicht nun der qualitative Nachweis des Kupfers ist, so schwierig ist die quantitative Bestimmung desselben, namentlich wenn man nur mit geringen Mengen der Substanz arbeitet. Es wurde deshalb vom Wägen des Kupfers abgesehen und nach der colorimetrischen Methode die Menge des Kupfers zu bestimmen gesucht, nach welcher die blaue Färbung einer ammoniakalischen Kupferlösung von 0,01 Grm. Kupfer in 100 C.C. als Vergleichungsflüssigkeit diente. Hiernach fand sich in 1 Grm. Asche 0,0001—0,02 Grm. Kupfer.

Kupfer wurde nun in folgenden Thierclassen nachgewiesen:

1. Säugethiere.

a) 300 C.C. Harn eines gesunden Menschen gaben 3,6 Grm. kohlehaltiger Asche, aus welcher nach dem Verbrennen sehr wenig brauner Flocken und aus diesen Kupfer und Blei abgeschieden wurden.

b) 90 Grm. frischer Faeces eines Menschen hinterlassen 4,11 Grm. Asche, die, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, schwarzbraun wird und 0,002 Grm. Kupfer und ausserdem Blei giebt.

Da sich Kupfer im Harn und in den Faeces des Menschen findet, so muss es nothwendig auch im Fleische und Blut desselben vorhanden sein. Ein Versuch bestätigte diesen Schluss.

c) Etwa 50 Grm. Fleisch von den Rippen einer am Schlage verstorbenen Frau hinterliessen 0,65 Grm. kohlehaltiger Asche, welche mit Wasser ausgelaugt, sich leicht verbrennen liess und den Kupfer- und Bleigehalt ergab.

d) Im Magen und in den Gedärmen des canadischen Luchses fand sich Kupfer.

e) Desgleichen in denen des europäischen Luchses.

f) Desgleichen in denen des Gepard (*Cynailurus guttata*).

g) Desgleichen in denen des kleinen Nasenbären (*Nasua mexicana*).

h) Desgleichen in denen des rothbraunen Nasenbären (*Nasua rufa*).

i) Desgleichen in denen des kleinen Schakals (*Canis cancrivorus*).

k) Desgleichen wiederholt im Pferdefleisch.

l) Desgleichen im Rindfleisch.

Da das Liebig'sche Fleischextract die löslichen Theile des Rindfleisches in concentrirter Form enthält, so war es interessant zu erfahren, ob das im Organismus sich findende Kupfer diesen löslichen Theilen folgt, oder ob es in den ungelösten Geweben zurückbleibt, oder endlich

sich in beiden findet. 1 Grm. Liebig'sches Fleischextract (Fabrikat Giebert & Co.) hinterlässt nach dem Einäschern (wobei etwas der Chloralkalimetalle verdampft) 0,118 Grm. einer grünen geschmolzenen Salzmasse, die in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird und reichlich Kupferflitterchen giebt.

Auch im ausgekochten Rindfleische findet sich Kupfer.

2. Vögel. Kupfer wurde gefunden:

a) Im Brustfleische einer Kriek-Ente.

b) Im Eigelb eines Hühnereies.

c) Im Hühnerei-Eiweiss; in diesem viel weniger Kupfer, als im Eigelb.

3. Amphibien.

a) In der geometrischen Schildkröte.

b) In der gemeinen Eidechse. Ein Exemplar hinterliess 0,68 Asche, die sehr reichlich schwarzes Schwefelmetall gab, in dem mehr Blei als Kupfer enthalten war.

c) In der gemeinen Natter. Die Hälfte eines $1^1/_2$ Fuss langen Exemplars hinterliess 0,74 Grm. Asche mit 0,001 Grm. Kupfer.

d) Im braunen Frosch, von dem ein einziges Exemplar zum Kupfernachweis genügt.

4. Fische.

a) Im Aal.

b) Im Dorsch; in jenem mehr als in diesem.

5. Crustaceen.

a) In der Garneele (*Crangon vulgaris*) findet sich reichlich Kupfer.

b) Ein Exemplar *Scolopendra italica* hinterlässt 0,099 Grm. Asche mit 0,001 Kupfer.

6. Insekten. 15 Grm. spanische Fliegen gaben 0,82 Asche mit 0,0006 Grm. Kupfer.

7. Arachniden. Zwei südamerikanische Buschspinnen gaben 0,02 Grm. Asche, aus der sich unzweifelhaft Kupfer abscheiden liess.

8. Annulaten. 75 Grm. frischer Regenwürmer gaben 10,6 Grm. Asche (worunter viel Erde), mit 0,002 Grm. Kupfer.

9. Mollusken. *Helix pomatia.* 1 Grm. Asche derselben gab 0,012 Grm. Kupfer.

10. Echinodermata. Zwei kleine Seesterne (*Asterias rubens*) getrocknet 1,75 Grm., gaben 0,723 Grm. Asche mit 0,001 Kupfer.

11. Entozoen. Im gewöhnlichen Bandwurm. Zwei Spulwürmer hinterliessen nur 0,027 Grm. Asche, aus der das Kupfer leicht reducirt werden konnte.

12. Zoophyten.

a) 1 Grm. Asche vom Badeschwamm gab 0,01 Grm. Kupfer.

b) Die dickhörnige Seerose (*Tealia crassicornis*). Ein Exemplar giebt 0,74 Grm. Asche mit 0,003 Grm. Kupfer.

Kupfer wurde in den Thieren demnach überall gefunden, wo man danach suchte, und wenn dies bei zufällig gewählten der verschiedensten Classen und der verschiedensten Länder gelang, so lässt sich auf allgemeine Verbreitung desselben im Thierreiche mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen. Da die Thiere nun theils direct, theils indirect von Pflanzen leben, so folgt, dass es auch in allen Pflanzen vorkommen muss, und da die Pflanzen ihre Aschenbestandtheile je nach ihrem Aufenthalte dem Erdboden oder dem Meereswasser entnehmen, so muss auch im Boden, wie im Meerwasser Kupfer allgemein verbreitet sein. In Pflanzenaschen haben John und Meissner das Kupfer bereits vor 50 Jahren und Sarzeau später in mehr als 200 verschiedenen Vegetabilien nachgewiesen, so dass der Letztere vergeblich nach kupferfreien Pflanzen suchte. Diese Angaben bestätigte und ergänzte Commaille in neuerer Zeit. In Ackererden ist wiederholt Kupfer nachgewiesen, und im Meereswasser haben Durocher und Malaguti, Field und Piesse Kupfer gefunden. Local mag die Schifffahrt zum Kupfergehalt des Meeres beitragen; denn ein Schiff mittlerer Grösse von 240 Commerzlasten Tragfähigkeit braucht etwa 1700 Kupferplatten à 8 Pfund zum Schiffsbeschlag, von welchen, je nach der Qualität

des Kupfers, oft in e i n e m, längstens aber in fünf bis sechs Jahren die Hälfte und mehr vom Seewasser gelöst werden. Bei den 1000 und aber 1000 Schiffen, welche nicht nur die Meere durchkreuzen, sondern auch an allen Küsten getroffen werden und oft recht lange dort verweilen, muss so eine nicht unerhebliche Menge Kupfer im Laufe der Jahrhunderte ins Meerwasser gelangt sein.

Ist die Annahme der allgemeinen Verbreitung des Kupfers im Pflanzenreiche richtig, so muss sich Kupfer auch in Fabrikaten aus demselben nachweisen lassen, und um dies zu prüfen, wurde ein Material gewählt, welches die Chemiker tagtäglich verwenden und welches sich seiner ungemeinen Reinheit wegen des besten Rufes erfreut, nämlich das schwedische Filtrirpapier. 10 Grm. desselben, mit dem Wasserzeichen *J. Whatman*, gaben 0,03 Asche, aus der mit Leichtigkeit halbe Nadelkopfgrosse Plättchen metallischen Kupfers reducirt werden konnten.

Auch die Holzkohle giebt eine kupferhaltige Asche und da Papier und Kohle bei den vorstehenden Versuchen mit verwandt wurden, so muss sich die Befürchtung des Hineintragens des Kupfers in die untersuchten Objecte durch jene Materialien aufdrängen. Indess jede Reaction hat ihre Grenzen und wenn man Kupfer in 10 Grm. Papier und in 100 Grm. Kohle nachweisen kann, so gelingt es doch nicht bei 0,25 Grm. Papier (dem Gewicht eines Filters) und bei 0,1 Grm. Kohle. Auch ohne alle Anwendung von Papier und Kohle findet man Kupfer in den thierischen Organen und Geweben.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich demnach die ausserordentliche Verbreitung des Kupfers in allen Naturreichen, eine Thatsache, deren Bedeutung für die Physiologie, so wie für die gerichtliche Medicin und Staatsarzneikunde auf der Hand liegt und deren Verfolgung hoffentlich zu weiteren Forschungen in dieser Richtung Anlass geben wird.

Hamburg, den 30. Juli 1865.

Zur sanitätspolizeilichen Revision technischer Gewerbestätten;

von

A. Hirschberg in Sondershausen *).

Seit dem Jahre 1859 sind in hiesigem Lande periodisch wiederkehrende sanitätspolizeiliche Revisionen technischer Gewerbestätten eingeführt worden, bei denen das classische Werk „Handbuch der Sanitätspolizei von Dr. L. Pappenheim“ als Grundlage gedient hat.

In Folgendem werden die Gesichtspuncte entwickelt, welche unter Berücksichtigung der localen Verhältnisse bei einigen dieser Revisionen maassgebend gewesen sind und hieran die Erfahrungen geknüpft, welche hierbei resultirten.

I. Kaufläden, Material- und Droguen-Handlungen.

1. Wie ist die Absonderung der Gifte, der giftigen oder schädlichen Farben oder sonstigen derartigen Materialien, ferner die der Phosphor-Zündrequisiten von den übrigen Waaren durchgeführt?

2. Wie und wo sind die Salztonnen placirt, aus welchem Material sind die Wagen, Messgefässe und Schöpfkellen, welche beim Verkauf des Salzes in Anwendung kommen; wie sind dieselben gehalten und wo werden die Gewichte zum Salzverkauf aufbewahrt?

3. Aus welchem Material sind die Gefässe und Utensilien zum Zapfen und Messen des Branntweins, des Essigs und der Liqueure, wie sind dieselben gehalten?

4. Auf ihre Unschädlichkeit zu untersuchen sind u. A. Cichorien, sogenannter Gesundheitskaffee, Schnupftaback, Oblaten, Essig, Branntewein, Pflaumenmus, eingemachte Gurken, Sardellen, Citronat u. dgl. m., ferner die Farbe der Papiere und der Stanniol, in welchen die Waaren verpackt sind.

5. Das Verzeichniss oder die Preisliste der Waaren ist einzusehen, um aus denselben oder auf sonst geeignete

*) Vom Herrn Verfasser im Mai 1865 eingesendet. D. Red.

Weise zu entnehmen, ob oder in welcher Ausdehnung die hier in Rede stehenden Gewerbetreibenden auf das Medicinalgebiet übergreifen.

Bei den hier einschlägigen Revisionen ward die Aufmerksamkeit besonders darauf gerichtet, wie ausser der Absonderung der Gifte, Farben und Metallsalze von den übrigen Waaren, die der Phosphor-Zündrequisiten und Zündhütchen von den Nahrungsmitteln durchgeführt worden. Es fand sich mehrfach, dass beide Waaren so placirt waren, dass eine Verunreinigung der unterhalb stehenden Nahrungsmittel wirklich statt gefunden hatte. Die Phosphorzündhölzer dürfen nur in kleineren Quantitäten im Laden und zwar in offenen Stein- oder Metallgefässen aufbewahrt werden, während der grössere Vorrath in einer trocken gelegenen Niederlage, abgesondert von den übrigen Waaren, unterzubringen ist. Diese Anordnung wird namentlich in den ländlichen Hökerläden, wo oft in den dürftigsten Localitäten ein wirres Durcheinander der verschiedenartigsten Verkaufsartikel anzutreffen ist, mit Strenge aufrecht zu erhalten und die Befolgung durch die Ortspolizeibehörde zu controliren sein.

Das Salz wird gewöhnlich in grossen, mit Deckel versehenen Kisten oder Tonnen aufbewahrt und aus denselben im Einzelnen verkauft. Der Behälter muss dicht gefugt sein und der Deckel einen übergreifenden Rand haben; die Schöpfkelle zum Salz, so wie die Wagschale, in welchem das Salz verwogen wird, müssen von Holz sein. Zur Wagschale wird ein festes Holz genommen, welches vor der Verarbeitung gut mit Leinölfirniss getränkt worden; die Schale zur Aufnahme der Gewichte kann von Weissblech sein, die Schnüre an den Wagschalen sind von Hanfstricken, welche mit Leinölfirniss gut getränkt worden, herzustellen. Bei den Revisionen fanden sich meist beide Wagschalen von Weissblech, in einzelnen Fällen auch von Kupfer mit messingenen oder eisernen Kettenschnüren in nicht sauberem und stark oxydirtem Zustande vor. Zweckmässig wird

die Wage nicht über, sondern neben dem Vorrathsgefäss angebracht. In dem ersteren gewöhnlichen Falle steht der Salzkasten fast immer offen und ist der Inhalt nicht vor Verunreinigungen geschützt.

Die beim Salzverkauf zur Anwendung kommenden Gewichte dürfen nicht, wie es meist der Fall ist, innerhalb des Vorrathsgefässes, sondern müssen neben demselben aufgestellt werden.

Die Trichter zum Einzelnverkauf des Branntweins sind in der Regel unpassend von Messingblech und mit einem in der Mitte des Trichters festgelötheten Siebboden versehen. Die innere Seite des Trichters, namentlich aber dieser Siebboden und der unter demselben befindliche Theil des Trichters, sind dann stets mit einer dicken Oxydlage überzogen. Die messingenen Trichter sind durch zinnerne zu ersetzen.

Es wurden verschiedene Sorten Branntewein auf etwaigen Kupfergehalt untersucht und in einigen, namentlich in den fuselhaltigen, solches nachgewiesen.

Der Essig, in der Regel mehr oder weniger verdünnter Branntweinessig, in einzelnen Fällen auch Malzessig, ward durchgehends frei von beigemischten fremden Säuren oder sonst gesundheitsschädlichen Beimischungen gefunden. Gemässe und Trichter aus meist schlechtgehaltenem Blech, sind durch hölzerne ersetzt worden. Diese sind, wenn das Material passend gewählt, hinreichend haltbar und billig herzustellen und den aus oft stark bleihaltigem Zinn gefertigten Utensilien vorzuziehen.

Der Schnupftaback ist in Glas- oder Steingefässen aufzubewahren und darf nur in hörnernen Wagschalen verwogen und mit hölzernen oder hörnernen Löffeln behandelt werden. Verpackung desselben in Blei- oder Zinnfolie ist hierorts verboten, die mit zwischenliegender Guttapercha-Verpackung in Zinnfolie zwar ebenfalls, wird aber, nachdem die Zinnfolie als bleifrei erkannt worden, geduldet. — In Rücksicht auf die Wahrnehmung,

dass der in Metallfolie verpackte Schnupftaback vielfach bleihaltig, wurden im Jahre 1859 30 Proben, im Jahre 1862 103 Proben, im Jahre 1864 endlich 51 Proben untersucht. Unter den ersteren fanden sich zwei stark bleihaltig, eine andere ergab Kupfer und zwar in 120 Gran 0,007 Kupferoxyd, eine dritte Spuren desselben. Unter den 103 Proben waren zwei, unter den 51 Proben eine, und zwar aus älterer Verpackung herrührend, bleihaltig, der verhältnissmässig geringe Bleigehalt der verunreinigten Proben dürfte die Vermuthung des absichtlichen*) Zusatzes ausschliessen. Sämmtliche Proben waren stark eisenhaltig und fand sich in der Asche derselben eine unverhältnissmässig grosse Menge Kalk. Der Kupfergehalt dürfte aus dem bisweilen zur Färbung des Tabacks oder des demselben wohl auch zugemischten Steinklees verwendeten Eisenvitriols, kann aber auch aus der Behandlung des Tabacks in kupfernen Gefässen herstammen.

Cichorien, Continental- und Gesundheitskaffee und andere dergleichen Kaffeesurrogate, Chokolade u. a. pflegen in gefärbten Papierhüllen, oft mit schimmernden Etiquetten versehen, verpackt zu sein. Eine Untersuchung solcher Papiere und Etiquetten ergab Folgendes:

1. Cichorien, 3 Sorten: blaues, in der Masse gefärbtes Papier — unschädlich; gelbe Etiquetten — Farbe Chromgelb, bleihaltig.

2. Extra feiner Continentalkaffee: gelbes Papier — bleihaltig.

3. Gesundheitskaffee, 2 Sorten: rothes Papier mit gelben Etiquetts — beides bleihaltig.

4. Continentalkaffee: blaugrünes Papier — kupferhaltig.

5. und 6. Deutscher Kaffee; extrafeiner Ge-

---

*) Absichtliche Beimischung von Bleigehalt dürfte wohl nicht vorkommen. B.

sundheitskaffee: rothbraunes Papier mit schwarzem Stempel — unschädlich.

7. *Café du continent:* rothes Papier, schwarzer Stempel — unschädlich.

8. Fein fein Gesundheitskaffee: hellbraunes Papier mit schwarzem Stempel — unschädlich.

9. Feinstes Kaffeesurrogat: rothes Papier mit gelbem Etiquett — beides bleihaltig.

10. Gesundheitskaffee: gelbes Papier — bleihaltig; schwarzer Stempel — unschädlich.

11. Germanischer Kaffee: grünes Papier — kupferhaltig; rother Stempel — bleihaltig; am Schluss rothes Papier — bleihaltig, schwarzer Stempel — unschädlich.

12. Brustcaramellen; rother Umschlag — stark bleihaltig.

13. Beste Zuikery Cichorie; blau Papier, schwarzer Stempel — beides unschädlich.

14. Fein präparirter Cacao-Thee; grünes Papier — arsen- und kupferhaltig.

Verwerflich sind ferner die in der Masse mit Chromgelb gefärbten Papiersäcke, um in denselben Nahrungsmittel für Menschen abzugeben.

Mennigroth gefärbte Oblaten gaben beim Verbrennen ein Bleikorn. Cochenilleroth verbreitete auf glühende Kohlen gestreut einen starken Knoblauchgeruch. — Bei der Untersuchung der Farben auf Arsen ward die Farbe mit Ammoniak ausgezogen, dann mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und die bis zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit metallischem Kupfer behandelt.

II. Die Waaren und Utensilien der Conditoren, Zuckerbäcker, Chokoladefabrikanten, Pfefferküchler und Liqueur-Fabrikanten.

Bei ihnen sind zu beachten:

1. Die Farben der gefärbten Waaren.

2. Die Farben der Papierhüllen und Papierschnitzel, in welche die Waaren verpackt werden, eben so die der Papiere, mit welchen die Schachteln zu den

Waaren ausgekleidet sind. Die Farben der Liqueure, ferner der Stanniol und die Zusammensetzung der sonst hier zur Verpackung verwendeten Metallfolie; die Farben der Fruchtsäfte, Fruchtgelées und Limonaden.

3. Das Material und die Haltung der Gefässe und Utensilien zur Bereitung des Eises und der Limonaden; die Messgefässe und sonstigen Utensilien zum Verkauf der Liqueure.

4. Sind Waaren oder Präparate vorräthig, welche als angebliche Heilmittel gegen Krankheiten angepriesen, resp. verkauft werden?

5. Sind die flaschenweise zum Verkauf gestellten Liqueure mit Etiquetten versehen, welche den Inhalt der Flaschen und die Firma des Fabrikanten tragen?

Die hier untersuchten Farben erwiesen sich durchgehends als unschädlich und dürften die Anilinfarben, nachdem in denselben ein billiges, leicht anzuwendendes und in der hier in Frage kommenden Verdünnung jedenfalls unschädliches Farbematerial dargeboten wird, die bisher angewandten Färbungsmittel immer mehr verdrängen, nicht zu gedenken, dass die fortschreitende Technik der Fabrikation der Anilinfarben, diese der Bestandtheile (vor Allem des Arseniks) entkleiden wird, welche ihre Verwendung bisher in manchen Fällen bedenklich erscheinen liess. Zum Roth wurde und wird noch eine mit Zinnsalz aus Fernambukholz oder Cochenille-Auszug niedergeschlagene Farbe verwendet, von welcher schädliche Wirkungen nicht bekannt geworden sind.

Feinere Confitüren sind vielfach mit Farben organischen Ursprungs gefärbt, welche in fester und flüssiger Form aus Frankreich und der Schweiz bezogen werden, von prachtvollem Ton, luft- und lichtbeständig sind und deren Fabrikation geheim gehalten wird. Ebenso sind die von dorther bezogenen, in der Masse gefärbten Enveloppes beschaffen. Die Schachteln, in denen solche Confitüren mitunter in den Handel gebracht werden, wa-

ren, bevor der Schwerspath zum Glaciren des Papiers Verwendung gefunden, fast durchgängig mit weissem, mit Bleiweiss glacirtem Papier ausgekleidet. Gefärbte Papierschnitzel zum Verpacken der Waaren sind meist Abfälle der so eben erwähnten bunten Papiere.

Anders verhält es sich mit den bunten Papieren, in welche die Zuckerbäcker und Pfefferküchler ihre Fabrikate, welche sie für die weniger wohlhabenden Classen der Bevölkerung, für die ländliche Bevölkerung und namentlich auf den Jahrmärkten feil bieten, zu verpacken pflegen. Hier kommen nicht allein zu Papierdüten, sondern auch zum Einwickeln der Bonbons u. dgl. fast nur Papiere vor, welche mit Blei- und Kupferfarben gefärbt sind, und da die Innenseite solcher Papiere vielfach mit der Farbe der Aussenseite befleckt ist, so liegt die Gefahr der Verunreinigung der Waare nahe. In anderer Weise tritt derselbe Fall ein, wenn die verpackten Waaren, wie oft, Neigung zum Feuchtwerden haben, und klingt es wahrhaft komisch, wenn derart verpackte hygroskopische Fabrikate dann in den pomphaftesten Anpreisungen als gegen allerlei Beschwerden wirksam empfohlen werden. Wie in den meisten deutschen Staaten, so sollen gesetzlich auch hierorts zu genannten Zwecken zwar nur solche Papiere verwendet werden, welche mit Saft- oder sonst unschädlichen Farben gefärbt sind, so lange aber nicht die Buntpapier - Fabrikanten und -Händler ihre Fabrikate und Handelsartikel dieser Vorschrift gemäss herstellen, so lange wird, wie die tägliche Erfahrung lehrt, die Controle schwer, ja fast undurchführbar bleiben.

(Die grünen arsenhaltigen Farben sind auch dem grösseren Publicum nach und nach so verdächtig geworden, dass deren Anwendung in der Tapetenfabrikation und zur Färbung von Kleiderstoffen immer seltener wird. Dagegen floriren dieselben noch fortwährend auf vielem weiblichen Kopfputz, indess auch hier fast durchgehends in Stearin incorporirt, in welcher Form

eine nachtheilige Wirkung derselben weniger zu befürchten ist.)

Die bei Bereitung des Frucht-, Vanille- und sonstigen dgl. Eises zur Verwendung kommenden zinnernen Gefässe dürften namentlich jetzt, wo die Centrifuge vielfach bei Gefrieren der Crêmes in Anwendung gebracht wird, bei sauberer Haltung kaum zu Bedenken Anlass geben. Wenn aber das Gemisch zu Milch-Crêmes, bevor es in die Form gebracht wird, eine Nacht über stehen bleibt, so ist es vorgekommen, dass unter gewissen Temperatur- und Luftfeuchtigkeits-Verhältnissen die Oberfläche desselben sich rasch mit mikroskopischen Schimmel-Vegetationen bedeckt, welche auch das Innere der Masse durchsetzen und beim Genuss solchen Eises die Wirkungen hervorbringen können, auf Grund deren in den letzten Jahren solche Eissorten Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung geworden sind.

III. Bierbrauereien, Bierlagerkeller, Bierschankstätten.

A. Bierbrauereien, Bierlagerkeller.

1. Physiognomie und Haltung der Etablissements im Allgemeinen.

2. Aus welchem Material sind die Braupfannen und Kühlapparate hergestellt, und wie sind diese Utensilien gehalten?

3. Wie ist die Beschaffenheit der Verbindungsröhren, Kühlröhren, Seiher, Zapfen u. dgl.?

4. Wie ist die Stellung der Maischbottiche, der Braupfannen und der Kühlapparate nach der Localität und zu einander?

5. Wie ist die Malztenne, wie die Darre und der Malzboden beschaffen und gehalten?

6. Woher wird das Wasser zum Brauen entnommen?

7. Kann dasselbe ohne Weiteres oder erst nachdem es abgekocht oder sedimentirt worden, gebraucht werden?

8. Welche Gerstensorten werden zum Malz verwendet, auf welchem Boden sind dieselben erwachsen,

werden dieselben in grösseren Parthien angekauft, findet beim Wachsen verschiedener Sorten ein Unterschied statt und wie verhalten sich beim Maischen die gemischten Sorten? Wird helleres oder dunkleres Malz dargestellt, und wie verhält sich das aus diesen verschiedenen Modificationen hergestellte Jungbier beim Gähren?

9. Ist der Gährkeller an der Brauerei oder von derselben entfernt belegen; auf welche Weise wird in letzterem Falle das Jungbier in den Gährkeller geschafft, welche Temperatur hat derselbe und wohin mündet derselbe nach Aussen?

10. Wie ist der Lagerkeller beschaffen und gehalten, ist derselbe in Fels gehauen, durch Mauerwerk unterstützt oder aus solchem hergestellt? Bildet derselbe eine gerade Flucht oder sind Abzweigungen vorhanden? Wohin mündet derselbe nach Aussen?

Wie hoch ist die Temperatur des Kellers im Frühjahr, wie hoch im Sommer, wie ist die Luft in demselben beschaffen? Wird die Temperatur durch Eis regulirt und wie ist der Eisbehälter construirt und belegen?

Sind die Fasslager von Stein oder von Holz? Liegen die Fässer neben einander oder ein jedes in einer besonderen Abtheilung?

Wie sind Gewölbe und Sohle des Kellers beschaffen und gehalten; ist für das Spülwasser eine Abflussrinne vorhanden oder wie wird dasselbe sonst aus dem Keller geschafft? Disponirt Temperatur und Feuchtigkeit des Kellers das Holz der Fässer und Fasslager zum Schimmeln und wie wird dasselbe hiergegen geschützt? Wie ist das Luftloch des Kellers construirt?

B. Bierschankstätten.

1. Einrichtung und Haltung des Etablissements im Allgemeinen.

2. Wird selbstgebrautes oder gekauftes Bier verschenkt? Wird in letzterem Falle das Bier ausgegohren oder ungegohren auf das Lager genommen? Wie

gross sind die Gebinde, aus denen das Schenkbier verzapft wird und aus welchem Material sind die Zapfen und Gemässe zu demselben, wie sind dieselben gehalten?

3. Unter welchem Theile des Gebäudes liegt der Keller, von welchen Gebäuden und sonstigen Localitäten wird derselbe von Aussen begrenzt? Wie ist das Gewölbe und die Sohle desselben beschaffen und gehalten, wie hoch ist die Temperatur, wie die Luft in demselben, ist hinreichender Gegenzug vorhanden? Wie wird die Reinigung desselben bewirkt, wie sind die Fässer und Fasslager gehalten? Werden in oder neben dem Lagerkeller für das Bier noch andere Materialien, und welche aufbewahrt; wohin mündet derselbe nach Aussen?

Eine Verordnung des Fürstl. Ministeriums vom 7. Juni 1860 verbietet den Verkauf von saurem und sonst verdorbenem oder von sogen. wieder gut gemachtem Bier bei entsprechender Geld- oder Gefängnissstrafe. Dergleichen Bier soll entweder confiscirt oder durch Zusatz von Salz oder Asche denaturirt werden. Gleiche Strafen oder Nachtheile treffen Diejenigen, welche solches Bier auf Lager oder in oder bei Schanklocalen haben oder den Besitz desselben verheimlichen. Vergehen im Rückfalle ziehen Verdoppelung der Strafe und nach Befinden Concessions-Entziehung nach sich.

A. Das Bier, namentlich das Lagerbier, hat in den letzten Jahrzehnten als Genussmittel sowohl, als auch als sociales Element eine solche Bedeutung angenommen, dass hier die sanitätspolizeiliche Controle namentlich seit der Zeit geboten erscheint, wo das Brauereigewerbe in den meisten Staaten ein mehr oder weniger freies geworden ist.

In Bayern, wo bisher alljährlich der Gehalt des untergährigen Bieres gesetzlich festgesetzt wird, erstreckt sich diese Controle

1. auf gesundheitsschädliche Biere im Allgemeinen,
2. „ geringhaltige,

3. auf alterirte,
4. „ verdorbene Biere, und zwar ob mit oder ohne Schuld des Brauers.

Die chemische Untersuchung hat bezüglich des ersten Punctes in neuerer Zeit zwar brauchbare Anhaltspuncte dargeboten, um die theilweise Ersetzung des Hopfens durch distinct narkotische Stoffe nachweisen zu können, aber es ist zur Zeit eine noch ungelöste Aufgabe, alle die vegetabilischen Stoffe auf analytischem Wege bestimmt nachzuweisen, welche wirklich oder vermeintlich als Ersatzmittel des Hopfens verwendet werden. Gewissenlose Brauer werden hiernach immer noch im Stande sein, ihr betrügerisches Thun fortzusetzen, ohne dass die oft begründeten Klagen des Publicums durch positive Resultate der chemischen Untersuchung bewahrheitet werden könnten. Auf der andern Seite ist aber auch nicht ausser Acht zu lassen, dass wenn ein Bier „nicht gut bekommt", dies nicht immer als Beweis der Verfälschung desselben angesehen werden dürfe. Ein Bier kann aus den besten Materialien eingebraut sein und wenn dessen Alkohol-, Hopfenbitter- und Malzextractgehalt nicht in angemessenem Verhältniss zu einander stehen, dennoch selbst mässig genossen, „schlecht bekommen". Prechtl sagt in seiner „Technologischen Encyklopädie" II. 134.: „Für die Qualität des Bieres giebt es keinen Stillstand; wenn es aufhört besser zu werden, so beginnt die Periode seiner Verschlechterung: der Zuckerstoff ist dann entweder so weit erschöpft, dass die Essiggährung ihren Anfang nimmt, wenn noch Ferment vorhanden ist, das Bier wird sauer, oder es ist das Ferment erschöpft, obgleich noch Zucker vorhanden ist, und es verliert sich die Kohlensäure, das Bier wird schaal, wenn es nicht in vollkommen luftdichten Gefässen sich befindet".

Das säuerliche Bier wird bekanntlich durch einen Zusatz von Natronbicarbonat wieder „gutgemacht" und werden hierzu unglaublich grosse Mengen dieses Salzes verbraucht, entschieden nachtheilige Wirkungen nach

dem Genuss eines derart entsäuerten Bieres aber nicht wahrgenommen; doch wird dasselbe, besonders wenn grössere Mengen entsäuert worden, in verhältnissmässig kurzer Zeit vollständig ungeniessbar. Der süssliche Geschmack und Geruch, die dunklere Farbe, der zähe Schaum und eine Klarheit, welche von der Glanzhelle eines gesunden Bieres sich wesentlich unterscheidet, können als äusserliche Zeichen einer Künstelei angesehen werden, deren positiver Nachweis durch die Untersuchung der Asche des verdächtigen Bieres ausserdem zu erbringen ist. Zu bemerken bleibt, dass dies Gutmachen besonders beim Lagerbier vorkommt.

Um beurtheilen zu können, ob ein (Lager-) Bier mit oder ohne Schuld des Brauers verdorben ist oder dem Verderben rasch entgegen geht, sind die äusseren und inneren Bedingungen, unter denen dasselbe gebraut worden, gegohren und gelagert hat, in Betracht zu ziehen. Als äussere Bedingungen sind hier die Puncte A 1—5, als innere die A 6—9 zu berücksichtigen.

Die in neuerer Zeit errichteten Brauereien erfüllen in der Regel diese Bedingungen, anders ist es aber bei den älteren Brauereien, namentlich bei den kleineren Dorfbrauereien. Hier geben die Revisionen denn auch den Besitzern oder Benutzern derselben in der Regel willkommenen Anlass, durch Belehrung und guten Rath Missbräuche zu beseitigen und auf Einhaltung eines rationelleren Betriebs hinzuwirken.

In den Städten sind die älteren Brauereien vielfach in verhältnissmässig engen Strassen belegen, es mangelt in denselben oft an Luft und Licht und ist deren Einrichtung mehr auf ober- als auf untergährige Biere berechnet. In erhöhtem Grade gilt dies aber für die meisten Dorfbrauereien, in denen zwar in der Regel nur obergähriges Bier gebraut wird, wo aber bei den mangelhaften Einrichtungen das Gerathen des Gebräues mitunter von Zufälligkeiten abhängt, welche der Wirth oder der die Brauerei betreibende Arbeiter, welche Beide nicht

immer gelernte Brauer sind, selten zu beherrschen vermögen, wenn auch schon eine gewisse glückliche Empirie hier zuweilen über Schwierigkeiten hinweghilft, an denen ein rationeller Betrieb oft scheitert.

Um in solchen Localitäten dem Mangel an Licht und Luft abzuhelfen, empfiehlt sich eine Aufsattelung des meist zu flachen Daches, in welcher seitliche Oeffnungen anzubringen sind, im Dache selbst die Anbringung möglichst vieler Glasziegel an verschiedenen Stellen desselben. Durch letztere Einrichtung wird nicht allein der Verkehr im Inneren des Gebäudes erleichtert, sondern auch eine der Bedingungen entfernt, unter der sich in der feuchtwarmen Luft und dem Halbdunkel der Brauereien leicht Schimmel oder solche mikroskopische Gebilde bilden, welche die Luft verderben und so zur Säuerung und dem Umschlagen des Jungbiers die erste Veranlassung geben. Aus demselben Grunde ist darauf zu halten, dass die Brauereilocalitäten frei von Spinnengeweben und überhaupt derart reinlich gehalten werden, dass sich nirgends Cruditäten ansammeln. Die Sohle der Brauerei muss, wenn nicht mit Asphalt oder durch Cement verbundenen Steinplatten ausgelegt, doch aus regelmässig gefugtem Steinpflaster hergestellt und eine Neigung nach der zum Abfluss des Spülwassers bestimmten Rinne haben.

Die Braupfannen sind in der Regel von Kupfer, bei nicht sauberer Haltung können die Oxydationsproducte desselben bekanntlich schädlich für das Bier als menschliches Genussmittel werden. Gusseiserne besser noch schmiedeeiserne Pfannen sind den kupfernen vorzuziehen; wenn dieselben erst einen Ueberzug von Bierstein angenommen haben, so wird das Braugut nicht mehr geschwärzt und ist es, um dies abzuwenden, hinreichend, einige Absude von Nachbier in den neuen Eisenpfannen zu machen. Eiserne Pfannen empfehlen sich aber noch aus der Rücksicht, dass dieselben mit Steinkohlen geheizt werden können.

Die Pfanne soll möglichst hoch und wenn mit dem Kühlgeläger in demselben Raume, jedenfalls höher als dieses gelegen, mit Dunstfang versehen und für Ableitung der Dämpfe ins Freie gut gesorgt sein. Die Kühl- und Leitungsröhren sollen sauber gehalten, erstere von Aussen, letztere inwendig verzinnt sein.

Die Kühlgeläger sind in der Regel von Holz, schmiedeeiserne mit ausgerundeten Wangen, so dass scharfe Winkel vermieden werden, verdienen aber bei weitem den Vorzug. Das beste astfreieste Holz bietet selbst bei guter Fugung dem Braugut immer hinreichende Puncte dar, um das Innere der Bohlen nach und nach in einen mürben Zustand zu versetzen, ohne dass von dem anscheinend gesunden Aeussern des Holzes auf die innere Zersetzung desselben geschlossen werden könnte, wenn nicht bei wärmerer Lufttemperatur die in der Richtung der Fugen oft auftretende sogen. wilde Gährung des Jungbiers von dem letzterwähnten Zustande des Holzes Zeugniss gäbe. Die Wangen und die Bohlen des Kühlgelägers waren in einem Falle im Innern dermaassen verstockt, dass dieselben fast nur durch die mit Bierstein dick überzogene Aussenseite derselben zusammengehalten wurden. Der hohe Preis solcher schmiedeeisernen Kühlschiffe steht zwar zur Zeit der allgemeinen Einführung derselben entgegen, aber ihre Dauerhaftigkeit und die Möglichkeit, dieselben stets frei von Hefenresten zu erhalten, lassen die vermehrte Anwendung vortheilhaft erscheinen. Betreffs der Schwärzung des Biers durch solche neue eiserne Kühlschiffe gilt das für die eisernen Pfannen Gesagte. Verwerflich und nicht zu dulden ist, wenn die Lücken und die Verbindungen hölzerner Kühlschiffe, wie zuweilen der Fall, mit Zinkblech beschlagen sind.

Zu hölzernen Kühlschiffen ist möglichst astfreies Holz zu nehmen; die Aststellen, welche Lücken und Risse haben, müssen ausgestemmt und mit gesundem Holz verkeilt werden; bei nicht durchgehenden Aststellen wird

diese ausgestemmt, die Lücke mit Brennspiritus gefüllt, dieser angezündet und nachdem der Spiritus abgebrannt, die Lücke mit geschmolzenem Schwefel, dem etwas Glaspulver oder Bimssteinpulver zugesetzt worden, ausgegossen; auch das Ausgiessen mit geschmolzenem Schwefel und sofortiges Verkeilen mit gutem Holz ist hier anwendbar. In beiden Fällen wird solcherart die, wenn auch nur geringe Fuge, mit einer gegen das Braugut indifferenten Substanz gedichtet. Zur Dichtung von Fugen, bei denen wegen ihrer Lage dieselbe nicht anwendbar, ist nur Bast zu verwenden. In einem Falle fanden sich die Fugen mit Bast und Mehlteig erfüllt!

Die Praxis lehrt, dass es der regelmässigen Gährung des Bieres Eintrag thut, wenn man die hölzernen Kühlgeläger mit alkalischen Flüssigkeiten vollständig entsäuert und begnügt man sich daher in der Regel, den innern Raum derselben zeitweilig mit dünnem Brei von gelöschtem Kalk zu überziehen. Um die Fugen desselben dicht zu erhalten, werden die Kühlschiffe, wenn sie leer stehen, mit einer Wasserschicht bedeckt; wenn dies Wasser aber nicht öfterer erneuert wird, so kann dasselbe, besonders wenn nach dem Ablassen das Kühlschiff nicht jedesmal gut gereinigt wird, schädlich wirken.

Die Maisch- und die Bottiche, in die das frisch gebraute Bier in einigen Brauereien abgelassen wird, bevor dasselbe auf das Kühlschiff kommt, sollen eine solche Stellung haben, dass die aus der heissen Flüssigkeit sich entwickelnden Wasserdämpfe rasch ins Freie abziehen können. Nie dürfen solche Kühlbottiche ihre Stellung unter dem Kühlschiff haben.

Die Malztenne soll gewölbt, das Gewölbe möglichst glatt und gleich den Wänden stets in gutem Abputz gehalten sein; öfteres Abweissen beider mit Kalk ist der Gesundheit des Malzes förderlich. Wo statt eines Gewölbes eine Holzdecke vorhanden, sollen die Zwischenräume zwischen den Balkenlagen mit gesunden Brettern verschlagen sein und müssen etwa sich zeigende Schwamm-

gebilde sofort beseitigt werden. Dass hier das Imprägniren des Holzes behufs Conservirung desselben nicht am Orte, wird kaum der Bemerkung bedürfen. Die Sohle der Tenne sei, wenn nicht von Asphalt, doch aus mit Cement gefugten Platten oder hart gebrannten Steinen hergestellt und ist diese Fugung gut in Stand zu erhalten, besonders sind die Stellen zu berücksichtigen, wo die Sohle die Wände berührt. Der Quellbottich soll von Stein, hölzerne müssen so hoch gestellt sein, dass die Sohle unter denselben leicht gereinigt werden könne. Es ist darauf zu sehen, dass weder an und unter dem Quellbottich, noch in den Fugen der Ausplattung Malzreste sich festsetzen und dort weiter wachsen. Die Thüren der Tenne müssen mit einem wasserdichten Anstrich versehen und sauber gehalten werden, auch muss durch angemessenen Gegenzug eine gute Lüftung beschafft werden können.

Rauchdarren sind überall zu beseitigen, denn abgesehen davon, dass das Bier von dem auf diesen Darren dargestellten Malz einen räucherigen Geschmack anzunehmen pflegt, so werden auch die solchem Malze anhängenden brenzlichen Stoffe bei der Gährung mehr oder weniger störend wirken, namentlich dann, wenn, wie jetzt gewöhnlich, die obergährigen Biere nur schwach eingebraut werden, während in früheren Zeiten der grössere Gehalt des Bieres diesen schädlichen Einfluss weniger wirksam werden liess.

Kleinere Brauereien pflegen das Malz nicht selbst darzustellen, sondern aus Mälzereien zu beziehen, welche nach Einrichtung und Betrieb der Gegenstand sanitätspolizeilicher Controle sein können.

Die Beschaffenheit des Wassers, welches zum Brauen verwendet wird, ist ein vielleicht noch nicht hinreichend gewürdigtes, das Gerathen des Biers nicht unwesentlich bedingendes Moment. Im Allgemeinen darf angenommen werden, dass je reicher ein Wasser an schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk ist, sich dasselbe um

so weniger zum Bierbrauen eigne. Der beim Kochen solchen Wassers sich ausscheidende Pfannenstein schlägt beim Abkühlen der Würze eine den Gehalt derselben abschwächende Menge ihrer Bestandtheile mit nieder und sind die in den Kühlbottichen und Kühlgelägern sich vorfindenden Absätze zum Theil die Ergebnisse hiervon. Ein weiches luftreiches Wasser eignet sich dagegen besonders gut zur Bierbrauerei und dürfte das in den Brauereien in Bayern zur Anwendung kommende Wasser die Güte des dortigen Biers mit bedingen; dass, wie die Erfahrung lehrt, bei gewissen atmosphärischen Zuständen die Gebräue nicht gerathen, wird, wie hier einschaltend erwähnt werden mag, durch den Ozongehalt der Atmosphäre rationell erklärt werden können.

Die zweckentsprechende Auswahl des Wassers liegt nun zwar im eigensten Interesse des Brauers, dennoch aber wird die Lage und die Beschaffenheit der Brunnen, welche das Wasser zum Brauen liefern, der sanitätspolizeilichen Controle sich nicht entziehen dürfen. In dem Eingangs dieses Aufsatzes angeführten Pappenheimschen Werke sind unter „Trinkwasser" die Bedingungen entwickelt, nach denen die Lage der Brunnen und die Beschaffenheit des aus denselben geschöpften Wassers erklärt und beurtheilt werden muss, und lehrt die tägliche Erfahrung, dass aus Nichtbeachtung dieser Bedingungen so manches Brunnenwasser, abgesehen von seinen natürlichen Bestandtheilen, als menschliches Genussmittel unbrauchbar wird und werden muss. Wie verderblich manche Brunnenwässer aber auch für die Thiere werden können und wirklich werden, geht aus dem nach dem Genusse solcher Wässer sporadisch auftretenden Milzbrande hervor. Nicht allein in grösseren Städten, in deren Untergrunde u. A. Gas-, Telegraphen-, Wasser- und Kloaken-Röhren sich kreuzen, wo die Auswurfsstoffe einer mehr oder weniger dichten Bevölkerung den Boden imprägniren und im Regenwasser dem nicht immer undurchlassenden Untergrunde und von diesem

noch aus weiter Entfernung den Brunnenschächten zugeführt werden — nicht allein unter solchen Bedingungen finden sich Brunnen vor, deren Inhalt unbrauchbar ist. Die Abflüsse aus den Miststätten, aus den Aborten, aus den Küchen, den Schlächtereien, den Gerbereien und Färbereien, das von den Dächern frei abfliessende Regenwasser u. s. w., alles dies kann unter Umständen und wie der tägliche Augenschein lehrt, in der That den wesentlichsten Einfluss auf die Beschaffenheit der Brunnen auch der kleineren Städte und Dörfer äussern. Aber es wird, wie es scheint, vorläufig noch ein frommer Wunsch bleiben, dass bei Anlegung neuer Brunnen neben den baupolizeilichen auch die sanitätspolizeilichen Forderungen berücksichtigt werden möchten.

Wo das Wasser zum Brauen in Ermangelung anderer Bezugsquellen aus den Bächen genommen werden muss, welche die Städte und Dörfer frei oder auch in Rinnsalen durchfliessen, ist darauf zu halten, dass dasselbe durch Sedimentiren vor oder nach dem einmaligen Aufkochen geklärt werde. In manchen Gegenden wird noch heute aus demselben Wasser, in welchem der Flachs geröstet wurde, das Brauwasser entnommen, und wenn dasselbe auch durch längeres Fliessen einen Theil der Stoffe, welche dasselbe schwärzlich färben, abgesetzt hat, so wird eine vollständige Klärung desselben doch erst durch Aufkochen erlangt, wobei die Kesselwände sich am Flüssigkeitsrande mit einem schwärzlichen harzigen Absatz bekleiden. Nach dem vollständigen Erkalten ist dann solches Wasser zwar farblos, aber viel matter von Geschmack als das ursprüngliche Fliesswasser unter gleichen Umständen.

Als bekannt darf vorausgesetzt werden, dass die Gerste je nach dem Boden, auf welchem dieselbe erwachsen, in ihren Bestandtheilen eine quantitativ relative Verschiedenheit zeigt. Diese Verschiedenheit wird ferner dadurch bedingt, dass die Gerste aus einem mehr

trocknen oder mehr nassen Jahre stammt und wenn dieselbe, ohne von Regen betroffen worden zu sein, eingeheimst worden ist. Diese Momente werden beim Malzen der Gerste ihren Einfluss üben und beim Ankauf derselben so weit als thunlich nicht ausser Acht zu lassen sein. Es wird sich daher empfehlen, bei einem Satz nur Gerste eines Gewächses zu verwenden. Die grösseren Brauereien, welche ihren Bedarf mit Auswahl und in grösseren Parthien anzukaufen in der Lage sind, werden daher sowohl in dieser, als auch in der Rücksicht, dass sie nur älteres Malz verbrauen, den kleineren Brauereien gegenüber günstiger situirt sein.

Auf den neueren Darren wird, nachdem man sich überzeugt, dass blondes Malz das haltbarste Bier gebe, fast nur solches Malz bereitet. Um dem Biere aber den gerade beliebten dunkleren oder dunkeln Farbenton zu verschaffen, wird dasselbe mit einem wässerigen Auszug von gebranntem Malz, auch wohl von gebranntem Getreide gefärbt und kommt solche „Biercouleur“ fabrikmässig dargestellt im Handel vor. Bei einfachen Bieren werden zu demselben Zwecke der kochenden Würze färbende Pflanzenauszüge zugesetzt, welche zugleich die Schüttung derselben beschleunigen.

Die Qualität der dem Jungbiere zugesetzten Hefe bedingt wesentlich die des Gährungsproductes und wird fast in jeder Brauerei nach längerer oder kürzerer Zeit sich hierbei ein Wechsel nothwendig oder nützlich erweisen.

Das gekühlte Jungbier wird, wenn der Gährkeller in unmittelbarer Nähe, durch Röhren in den Gährkeller übergeführt. Oft liegt dieser Keller aber von der Brauerei entfernt und wird dann das Jungbier buttenweise in die Bottiche des Gährkellers übertragen. Dieses nicht empfehlenswerthe, durch die localen Verhältnisse aber gebotene Verfahren hat Uebelstände in seinem Gefolge, welche auf die Güte des Bieres nicht ohne Einfluss sind.

In der Regel ist der Gährkeller vor dem Lager-

keller belegen und bildet die erste Abtheilung desselben, hat seinen Ausgang ins Freie und pflegt durch Doppelthüren abgeschlossen zu sein. Eine Temperatur von + 4 bis 6° R. ist für die Untergährung die angemessenste, meist ist dieselbe aber höher, jedenfalls dann, wenn der Keller in oder in nächster Nähe der Brauerei nach Aussen mündet, eine Disposition, welche, wenn auch den Betrieb erleichternd, weder für das Braugut im Gähr- noch für das Lagergut im Lagerkeller vortheilhaft ist. Keine Absperrung, keine Ventilation wird verhindern können, dass die wärmere Luft aus der Brauerei und die Dämpfe aus der im Betrieb befindlichen Pfanne in den Keller dringen und dort in dem sich verdichtenden Wasser ätherische und sonstige vom Wasserdampf mechanisch aufgenommene Stoffe absetzen, welcher Absatz die Grundlage zu Schimmelvegetationen und Luftverderbniss abgiebt.

Die Keller zum Lagerbier sollen nach der Nordseite belegen und mit einem Vorraum versehen sein, der durch Doppelthüren geschlossen wird; der Zwischenraum zwischen diesen Thüren, so wie die äussere Seite der Thür ist im Sommer zur Abhaltung der Wärme durch Strohgeflecht zu schützen. Ein bedachter Vorbau, welcher die Sonnenstrahlen von der Thür abhält, ist diesem Zwecke noch förderlicher. Die Keller selbst sind zum Theil in Fels gehauen, zum Theil durch Mauerwerk gestützt oder auch durchaus von solchem erbaut. In ersterem Falle sickern in den meisten Fällen die Tagwasser durch das Gewölbe, incrustiren dasselbe mit der Zeit mit losen Tropfsteingebilden und muss dann dem Wasser ein Sammelpunct gegeben werden. Die niedere Temperatur, welche in solchen Kellern herrscht, ist zwar vortheilhaft für die Conservirung des Biers, die Feuchtigkeit giebt aber auch Anlass zur Entstehung von Schimmelgebilden und wird ein undurchlassendes Gestein daher für einen Felsenkeller vorzuziehen sein. Etwaiges Mauerwerk muss mit besonders gut gebrannten Steinen hergestellt und mit gutem Cement verstrichen sein.

Unzweckmässig ist es, die Keller in einer geraden Flucht anzulegen. Je mehr Abzweigungen angebracht werden können, desto eher wird es möglich sein, durch zeitweiliges Vermauern einzelner Kellerabtheilungen das dort lagernde Bier vor den nachtheiligen Einflüssen abzuschliessen, welche etwa in andern Abtheilungen wirksam geworden. In Kellern, wo die einzelnen Fässer je in einer besonderen Abtheilung liegen, eine Einrichtung, welche ihrer Kostspieligkeit wegen zu den weniger oft vorkommenden gehören möchte, ist insofern noch eine besondere Bürgschaft für die Gesunderhaltung des Bieres gegeben, als durch diese Einrichtung die nahe Berührung der Fässer untereinander vermieden wird, ein Moment, welches mehr als es den Anschein hat, von Wichtigkeit ist.

Die Fasslager sollen aus Stein oder wenn von Holz, dieses, bevor es in den Keller gebracht wird, mit einer schwachen Auflösung von Kupfervitriol oder Chlorzink getränkt werden. Kreosot leistet hier nur eine gewisse Zeit hindurch seine Dienste, dauernd vermag dasselbe den Einflüssen nicht zu widerstehen, welche Kellerluft und Feuchtigkeit auf dasselbe ausüben und ist noch zu berücksichtigen, dass eine mit Kreosotdünsten erfüllte Kellerluft der gesunden Entwickelung des Bieres hinderlich werden kann. Die erstgenannten beiden Mittel sind indess zur Conservirung der Fässer selbst natürlich nicht anwendbar, und muss hier durch stetes Reinhalten der Aussenwand der Fässer das Schimmeln derselben verhindert werden. Je mehr das Bier sich seiner Reife nähert, desto rascher werden im Allgemeinen die Fässer mit Schimmel beschlagen, und wird ein geübtes Auge von der Farbe des Schimmels auf den Fässern auf die Beschaffenheit des Bieres in den Fässern schliessen können. Weisse Schimmelvegetation ist in der Regel ein Zeichen, dass das Bier noch vorwärts — grünliche hingegen, dass es unzweifelhaft rückwärts geht. Wenn durch das Auspichen der Fässer der Inhalt derselben vollständig

nach Aussen abgeschlossen werden könnte, so würden die Fässer überhaupt nicht oder doch nur wenig beschlagen. Ein indifferenter, aber haltbarer Ueberzug der inneren Fasswandungen, der solches leistet, ist, so viel bekannt, noch nicht dargeboten.

Die Sohle des Kellers soll ausgeplattet und unterhalb des Kopfendes der Fässer mit einer Rinne versehen sein, deren Abfluss nach dem Eingang zum Keller zu leiten und dort in einer ebenfalls ausgeplatteten Vertiefung zu münden hat, in welcher die Abflüsse sich sammeln und aus welchen dieselben aus dem Keller entfernt werden. Da in diesen Vertiefungen die Cruditäten aus dem Keller sich ansammeln, so ist auf sorgfältige Reinhaltung derselben zu halten. Zweckmässig ist es, die Sohle des Kellers ab und an mit einem Gemisch von gelöschtem Kalk und Sägespänen abreiben zu lassen; sodann ist es erforderlich, dass, nachdem der Keller entleert und gelüftet worden, alljährig Gewölbe und Wände mit scharfen Besen abgekehrt und dann mit Kalk abgeweisst werden.

Die Temperatur des Kellers soll, wenn derselbe seinem Zweck vollständig entspricht, + 4° R. nicht übersteigen, in den meisten Kellern schwankt dieselbe aber, namentlich in den Sommermonaten, gewöhnlich zwischen + 4 und 8° R. und übersteigt dieselbe auch zuweilen. Dass unter solchen Verhältnissen die feuchte Kellerluft, namentlich wenn Keller, Fasslager und Fässer nicht sehr reinlich gehalten werden, ihren verderblichen Einfluss auf das lagernde Bier ausübt und selbst das gesundeste dem Rückgange rascher, als es wohl sonst der Fall, entgegenführe, wird durch die täglichen Vorkommnisse bestätigt, und kann nicht genug darauf hingewiesen werden, dass eine zu hohe Temperatur des Kellers besonders und erst dann von nachtheiligem Einfluss sei, wenn der Keller Moder oder Schimmel enthält.

Um nun auch in den Sommermonaten in den Kellern eine gleichmässig niedrige Temperatur zu erhalten,

hat man in, und wo dies nicht thunlich, neben denselben Eisbehälter angelegt. Die älteren Anlagen dieser Art haben zum Theil den Fehler, dass die Wandung derselben auf einer Seite unmittelbar an die des Kellers anliegt oder durch dieselbe gebildet wird, in welchem Falle der Inhalt des Eisbehälters, ohne die beabsichtigte Wirkung zu äussern, leichter schmilzt. Bei neueren Anlagen dieser Art ist dieser Fehler vermieden. Die grösste Wirkung wird erreicht, wenn der Eisbehälter in der Mitte des Kellers und von allen Seiten freiliegend aus festem Mauerwerk erbaut wird. Derselbe soll im Innern die Form eines umgekehrten Zuckerhutes haben, mit einem Rost und mit verschliessbaren, nach Innen gehenden Oeffnungen versehen sein. Wenn der Untergrund das vom Schmelzen des Eises herrührende Wasser nicht aufzunehmen vermag, so ist auf andere Weise für Beseitigung desselben zu sorgen. Der obere Theil des Eisbehälters muss durch das Kellergewölbe nach Aussen reichen, das Mannloch des Behälters mit Bohlen und schlechten Wärmeleitern geschlossen und wenn möglich im Baumschatten mit einem Erd- und Rasenhügel bedeckt sein.

Das Luftloch des Kellers geht am Ende desselben zu Tage. Soll dasselbe seinem Zwecke entsprechen und die erforderliche Erneuerung der Luft im Innern des Kellers vermitteln, so muss für angemessenen Gegenzug gesorgt werden. Das Holzwerk der Kellerthüren wird mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd oder Chlorzink getränkt.

Das bisher Gesagte bezieht sich nun zwar vorzugsweise auf die Bedingungen, nach denen die Qualität des Lagerbiers beurtheilt werden kann, dieselben werden aber auch mit einigen Modificationen bei der Beurtheilung des einfachen Bieres in Betracht kommen müssen. Während ersteres streng genommen ein Luxusartikel, dient das andere zur Nahrung und Erquickung des minder Begüterten und wenn durch gutes einfaches Bier der Genuss des Branntweins gemindert werden kann, so

ist es Aufgabe der Aufsichtsbehörde, die Brauer anzuhalten oder, so weit als thunlich, in den Stand zu setzen, dieses Bier in guter Beschaffenheit einzubrauen und zu erhalten. Nicht zu bezweifeln aber ist, dass beim obergährigen Bier mitunter die widersinnigsten und in ihrer Wirkung auf den menschlichen Organismus oft nachtheiligen Künsteleien vorgenommen werden, ohne dass dieselben, wie schon oben bemerkt, auf analytischem Wege bestimmt nachgewiesen werden könnten. Verschiedene Gewürze, Süssholz, Fichtensprossen und andere an und für sich nicht schädliche Ingredienzien, schlimmerer nicht zu gedenken, sollen oft ein an sich schwaches Bier aromatisch, aber auch gehaltreicher erscheinen lassen, indess ist anzunehmen, dass ein solch an sich schwaches gekünsteltes Bier sich nicht lange hält. Der Nachtheil für die Consumenten bleibt hiernach derselbe und ist die Harmlosigkeit mancher Brauer so gross, dass sie aus dergleichen Künsteleien gar kein Geheimniss machen.

Glanzhelle und erfrischender Geschmack sind die einzigen sicheren äusseren Zeichen eines gesunden Bieres. Eine leichte Trübung, welche dem Biere ein mehr oder weniger opalescirendes Ansehen giebt, kann daher rühren, dass das noch verhältnissmässig junge Bier noch nicht alle Hefe abgeschieden hat, und tritt solche Trübung gewöhnlich dann auf, wenn das Bier sehr kalt ist, verschwindet aber, wenn das Bier die gewöhnliche Temperatur angenommen hat, andererseits kann dieselbe aber auch den Anfang des Abwärtsgehens des Bieres bezeichnen. Die allzugrosse Bitterkeit des jungen Lagerbieres mindert sich gewöhnlich, wenn dasselbe älter geworden, indem ein Theil derselben der sich ausscheidenden Hefe folgt. Wenn dem Lagerbiere durch Natronbicarbonat aufgeholfen worden ist, so hat dasselbe auch zuweilen ein Bitter, welches von fremdem Zusatz herrühren dürfte und dessen Natur nicht bekannt. Sicher aber ist, dass eine gewisse Industrie dergleichen Hülfsmittel darbiete. Das vor einigen Jahren in den Handel

gebrachte Hopfenextract scheint in der Praxis keinen Boden gewonnen zu haben und wird, da die positive Gewissheit, dass nur tadelloser Hopfen zur Darstellung desselben verwendet worden, nicht immer gegeben werden kann, diesen Boden auch kaum gewinnen. Das bei diesem Extract gewonnene und mit demselben in den Handel gebrachte ätherische Hopfenöl, bei welchem der Nachweis seiner Aechtheit und Güte schon eher zu führen wäre, ist in kleinen Mengen angewandt, wohl geeignet, dem Biere ein angenehmes Hopfenaroma zu verleihen und die Haltbarkeit des Schenkbieres zu erhöhen.

B. Wo die Brauereien mit Schankstätten verbunden sind, wird die Einrichtung der letzteren kaum zu besonderen Bemerkungen Veranlassung geben. Anders aber ist es, wenn der Wirth das Bier in grösseren oder kleineren Fässern aus der Brauerei entnimmt und daher für Pflege desselben Sorge zu tragen hat. Von den ländlichen Schenkwirthen bei uns wird das einfache Bier gewöhnlich als Jungbier aus den Brauereien geholt und, nachdem es in den Wirthskellern ausgegohren, entweder von der Hefe ab oder nachdem es zuvor in kleinere Fässer abgezogen worden, verzapft. In ersterem Falle scheint das Bier, bei kühler Lagerung und wenn ein solches Fass nicht zu lange am Zapfen geht, sich besser und länger zu halten. Als Regel aber ist festzuhalten, dass ausgegohrenes Bier ohne Hefe aus Fässern verzapft werde, deren Grösse dem muthmaasslichen Verbrauch auf zwei bis drei Tagen entspricht. Man findet in Schankstätten, besonders in Dorfschenken, sehr oft sogenanntes „abgesetztes Bier“, Reste aus grösseren Fässern, welche säuerlich oder schal geworden, zu herabgesetztem Preis an die ärmere Bevölkerung verschenkt werden. Hier wird die Aufsichtsbehörde durch Vernichten oder Denaturiren solchen Bieres die nachtheiligen Folgen, welche der Genuss desselben, namentlich im Sommer, nach sich zieht, zuvorkommen müssen. Bei

Schenkbier jeder Art sind die auf dem Spunde des Fasses anzubringenden Vorrichtungen zu empfehlen, durch welche der Zutritt der äusseren Luft zu dem Inhalt desselben abgehalten wird. Das Spritzen des Bieres, eine unappetitliche und nur das Auge bestechende Operation, ist nicht zu gestatten.

Kupferne Gemässe sind hier, da die Reinhaltung derselben nicht immer und nicht oft genug in dem erforderlichen Grade zu geschehen pflegt, durch solche von Zinn oder Weissblech zu ersetzen.

Wie beim Lagerbier, so sind auch beim einfachen Bier Lage, Einrichtung und Haltung der Keller die Haltbarkeit und Güte desselben wesentlich bedingende Momente. Nicht selten aber sind solche Keller an der Südseite gelegen, mitunter sind dieselben vor den Ein- und Abflüssen der Aborte, Pissoirs und der Düngerstätten nicht hinlänglich geschützt, oft wird auch das von den Dächern frei abfliessende, d. h. in einer Rinne nicht gesammelte Regenwasser den Kellern, aus den schon weiter oben entwickelten Gründen, nachtheilig und muss in solchen Fällen die erforderliche Abhülfe geschafft werden. Ferner dürfen in Kellern, in welchen Bier lagert, nur dieses oder nur noch Spirituosen, nicht aber Nahrungsmittel, als z. B. Kartoffeln, Käse, gekochtes und rohes Fleisch, saure Milch, Sauerkraut, saure Gurken, Brod u. s. w. aufbewahrt werden. Im Betreff der Haltung des Kellers im Allgemeinen, der Fasslager und der Reinhaltung beider gilt das bereits unter A. Angeführte.

Die Ventilation solcher Keller ist durch Herstellung eines zweckentsprechenden Gegenzugs zu beschaffen und wenn das Kellerloch in einen Hof in der Nähe der Miststätte mündet, so ist dasselbe mit einem nach Oben verlängerten Schlot zu versehen.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass bei der Revision von kleineren, namentlich ländlichen Brauereien und Schankstätten, zwar ein dem Umfang und den Mit-

teln derselben entsprechender Maassstab angelegt, dass aber auch in diesen Fällen auf Erfüllung der Grundbedingungen hingewirkt werden müsse, deren Einhaltung die Gesunderhaltung des gut eingebrauten Bieres verbürgen kann.

IV. Zündholzfabriken.

Bei ihrer Beurtheilung hat man zu fragen:

1. Wo liegen die Fabriken, sind in der Nähe derselben bewohnte Gebäude?

2. Welche Materialien werden zur Zündmasse gebraucht, wie und wo werden dieselben aufbewahrt?

3. Werden die Hölzchen durch Menschenhand oder durch eine besondere Maschine in die Rahmen eingelegt, oder bündelweise geschwefelt und getaucht?

4. Wird gewöhnlicher Stangenphosphor oder Schwefelphosphor zur Masse genommen? Geschieht das Schmelzen des Phosphors in luftdicht verschlossenen, mit Haube, Rührer und Ableitungsrohr versehenen Gefässen, oder in offenen Gefässen unter einem Rauchfange?

5. Geschieht die Bereitung der Masse unter einem gutziehenden Schornsteine?

6. Wird die Masse mit Gummi, Leim oder Dextrin bereitet?

7. Ist das Tauchlocal und der Schmelzraum von den übrigen Räumen getrennt?

8. Wie ist für das Ableiten der Dämpfe beim Tauchen der geschwefelten Hölzer gesorgt?

9. Ist die Trockenkammer abgesondert von den übrigen Räumen? wie ist die Ventilation dieses Raumes beschaffen, ist derselbe feuersicher ausgestattet und dient derselbe auch als Durchgang oder zu sonstigen Zwecken?

10. Wo geschieht das Verpacken der fertigen Waare, wo und wie wird dieselbe aufbewahrt?

11. Welche Mittel werden angewandt, um die Luft

in den Fabriklocalen überhaupt rein zu erhalten, event. dieselbe zu reinigen?

12. Welche Art von Individuen nach Geschlecht, Alter und Gesundheitszustand werden als Arbeiter verwendet resp. zugelassen, welche Controle wird über den Gesundheitszustand derselben geführt, welche Vorsichtsmassregeln werden angewandt, um dieselben vor der Phosphornekrose und den nachtheiligen Folgen zu schützen, welche aus der Handhabung sonstiger giftigen Materialien entstehen können, und wie ist der Gesundheitszustand der Arbeiter?

13. Auf welche Weise und wie oft wird die Reinigung der Fabriklocalitäten, Arbeitstische, Utensilien etc. vorgenommen und wo bleiben die Abgänge aus der Fabrik?

Die Fabrikation von Zündhölzern wird in hiesigem Fürstenthum ziemlich schwunghaft betrieben, grössere Fabriken sind zwar nicht vorhanden, indess finden in den vorhandenen Etablissements dieser Art wohl an 100 Personen beiderlei Geschlechts und jeglichen Alters Beschäftigung. Die Fabriklocale, in der Regel ursprünglich Gartenhäuser und von allen Seiten freiliegend, waren, bevor eine Revision derselben statt gefunden, wenig oder gar nicht darnach eingerichtet, dass die Arbeiter vor den nachtheiligen Einflüssen ihrer Beschäftigung Sicherung erhielten und sind mehrere Fälle von Phosphornekrose vorgekommen, welche Entstellung der Betroffenen, in einem Falle sogar den Tod zur Folge hatten.

Die meisten Fabrikstätten dienen nur zu genanntem Zwecke, anders ist es mit denen in Neustadt am Rennsteige in der Oberherrschaft, wo auch Zündhölzer fabricirt werden. Hier wird die Herstellung derselben meist in den Hausküchen und in den Wohnstuben betrieben, und nur in einzelnen Häusern sind abgesonderte Arbeits- und Trockenräume vorhanden. Die Leute, welche die Zündhölzer in ihren Küchen und Wohnstuben verar-

beiten, widmen sich dieser Beschäftigung aber nur zeitweilig, verkaufen ihre Vorräthe und kehren erst dann zu derselben zurück, wenn sich ihnen keine andere lohnendere Beschäftigung darbietet. Die sanitätspolizeiliche Controle kann sich daher, abgesehen von der Armuth der Bevölkerung, hier nur darauf beschränken, die Arbeiter auf die nachtheiligen Folgen, welche aus sorgloser oder nachlässiger Handhabung dieses Fabrikationszweiges für sie entstehen können, aufmerksam zu machen. Die in Neustadt vorhandenen besonderen Fabrikstätten sind mit den Wohnungsräumen der Fabrikanten unter einem Dache belegen und den später ergangenen Vorschriften gemäss, so weit als thunlich, eingerichtet, aber auch hier muss die Controle sich aus den vorhin angeführten Gründen bei einem geringeren Grade von Leistung beruhigen.

Um einen praktischen Massstab zur Beurtheilung und einen Leitfaden zur Verbesserung der hierländischen Fabriken und des Betriebes in denselben zu gewinnen, wurde die grosse, vorzüglich gut eingerichtete Fabrik von Zündrequisiten des Herrn Commerzien-Commissair Deig in Lauterberg a. H. eingesehen und ist hier der zuvorkommenden Bereitwilligkeit dankend Erwähnung zu thun, welche der Inhaber derselben bei diesem Anlass bewiesen hat.

Unter Festhaltung der Eingangs aufgestellten allgemeinen Gesichtspuncte sind folgende Regeln massgebend geworden:

1. Das Einlegen der Hölzchen in die Rahmen muss in einem besonderen Raume geschehen, in welchem nicht zugleich die fertige Waare verpackt werden darf.

2. Die Zündmasse darf nicht auf freiem Feuer, sondern nur auf aus heissem Wasser entwickelten Dämpfen (im Dampfbad) bereitet werden. Auf 100,000 Hölzchen sind höchstens zwei Loth Stangenphosphor zu verwenden. Neuerdings ist den Fabrikanten statt des Stangenphosphors der Schwefelphosphor empfohlen und von denselben gern angewendet worden. In der That

hat der Schwefelphosphor durch seine Flüssigkeit, seine leichte Entzündlichkeit, durch den Umstand, dass bei Anwendung desselben die Masse kalt behandelt werden kann, endlich durch die Ersparniss an Phosphor, was in ökonomischer und hygienischer Beziehung ins Gewicht fällt, Vorzüge vor dem gewöhnlichen Phosphor.

Die Versuche, den Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst der Zündmasse zu incorporiren, haben, ungeachtet auf diese Weise eine äusserst feine Zertheilung des Phosphors und eine bedeutende Ersparniss an Substanz zu erwarten stand, in ihren Erfolgen den Beifall der Fabrikanten nicht gehabt. Freilich wird durch die erwähnte äusserst feine Zertheilung des Phosphors die Entzündlichkeit desselben bedeutend gesteigert, aber die leichte Entzündlichkeit des verdunstenden Schwefelkohlenstoffes, die nachtheilige Wirkung der Dämpfe desselben auf die Arbeiter und die Erfahrung, dass die auf solche Weise bereitete Zündmasse an den Hölzchen leicht feucht und unwirksam wird, stehen dieser Methode entgegen.

Die mit amorphem Phosphor dargestellten Massen haben sich nicht bewährt.

Als Bindemittel sollen nur Gummi oder Leim, beides von bester Sorte, angewendet werden. Es liegt dies auch schon im eigensten Interesse der Fabrikanten, denn die mit schlechtem Gummi oder schlechtem Leim bereitete Masse wird an den Hölzchen leicht feucht und sind diese dann unbrauchbar, dunsten aber dann auch fortwährend phosphorige Säure ab. Es ist dahin zu sehen, dass die Auflösung des Gummis kalt, die des Leimes im Wasserbade geschehe. Stärkegummi ist durchaus unbrauchbar.

3. In dem Locale, in welchem die Masse bereitet wird und in welchem die Zündhölzer gewöhnlich auch getaucht werden, muss der Heerd mit einem gut ziehenden Schornsteine und mit einem Mantel, welcher bis unter die Brust eines erwachsenen Mannes hinabreicht und an der

Seite, wo der Arbeiter steht, mit einem Fenster ausgestattet sein, damit dieser, ohne die aus der Masse sich entwickelnden Dünste einathmen zu müssen, das Tauchen der Hölzchen ausführen könne. Unter diesem Mantel befindet sich auch die Schwefelpfanne. Um die Phosphor- und Schwefeldämpfe sicher abzuleiten, ist der Zug des Schornsteins möglichst wirksam zu machen. Sowohl dieser, als alle übrigen Fabrikräume sollen hoch, hell und geräumig angelegt und so lange die Witterung es gestattet, sollen die Arbeiten bei offenen Fenstern verrichtet werden.

4. Die Trockenkammer, in welcher die fertige Waare im Winter oder bei ungünstiger Witterung getrocknet wird, muss feuerfest und gewölbt sein und darf nicht als Durchgang oder zu sonstigen Zwecken dienen. Die gut schliessende Eingangsthür muss inwendig mit Blech beschlagen, in der Wölbung der Kammer auch eine Oeffnung angebracht werden, welche die Mündung eines gemauerten Dunstzuges bildet, der über die Dachhöhe hinaus verlängert, sich nach Oben allmälig erweitert. Dieser Dunstzug ist durch einen Schieber von Eisenblech verschliessbar, welcher durch die Wand der Kammer geht und von der Hausflur aus gehandhabt wird. Es ist für gehörigen Gegenzug zu sorgen und muss der Ofen, durch welchen die Kammer geheizt wird, ausserhalb derselben angebracht werden.

5. In dem zum Verpacken der fertigen Waare bestimmten Raume dürfen die Arbeiter nicht zu gedrängt sitzen und muss derselbe mit einem in der Decke befindlichen, bis über die Dachhöhe hinausreichenden hölzernen Dunstfange versehen sein. Um die Ventilation zu fördern, sind hier unter den Fenstern in der Fussbodenhöhe Oeffnungen anzubringen, welche wie der Dunstzug durch Klappen verschliessbar sind.

Zum Lagern der verpackten Waare muss ein besonderer Raum vorhanden sein.

6. Arbeitsräume, Tische, Utensilien u. s. w. müssen wöchentlich mehre Male mit feuchten Sägespänen gut

gereinigt und der Kehricht muss verbrannt werden. Wöchentlich einmal sind die Arbeitsräume zu scheuern.

7. Jüngere Kinder, namentlich solche, welche noch nicht schulpflichtig sind, dürfen in den Fabriken nicht beschäftigt werden; schulpflichtige Kinder dürfen durch Beschäftigung in den Fabriken vom Schulbesuch nicht abgehalten und ausschliesslich nur zum Einlegen der ungetauchten Hölzer in die Rahmen verwendet werden.

8. Personen, welche an häufigem Husten oder Brustbeklemmung leiden, dürfen in den Fabriken nicht beschäftigt werden.

9. Personen, welche an cariösen Zähnen, an frischen Zahnwunden, an blutendem oder eiterndem Zahnfleisch leiden, sind eben so wenig als Arbeiter anzunehmen. Solche, welche offene oder eiternde Stellen am Körper haben, sind auf die Nothwendigkeit, dieselben öfters zu reinigen, aufmerksam zu machen.

10. Den Arbeitern sind Arbeitsoberkleider zu halten, welche sie bei der Arbeit überwerfen und beim Verlassen der Arbeit wieder ablegen. Es ist darauf zu halten, dass die Arbeiter vor dem Verlassen der Fabrik Gesicht und Hände gehörig waschen und sind denselben zu dem Ende Waschwasser, Seife und Handtücher vorzuhalten. Ebenso müssen dieselben den Mund öfterer mit einer Mischung von gebrannter Magnesia mit Wasser oder mit Kalkwasser gut ausspülen. Das Essen in den Fabrikräumen ist unbedingt zu untersagen.

11. Die Revision der Fabriken ist namentlich im Winter oder bei ungünstiger Witterung wiederholt vorzunehmen.

Als Luftreinigungsmittel haben sich Ammoniakdämpfe vorzüglich bewährt. Wenn dieselben richtig angewendet werden, so sind dieselben für die Arbeiter nicht unbequem und verschwindet der Phosphorgeruch in kürzester Zeit, und angefeuchtetes Lackmuspapier, welches in der phosphorischen Luft der Fabriken geröthet wird, reagirt dann nicht mehr auf Säure. Da die

Mischung von Ammoniaksalz mit Kalk, aus welcher das Ammoniak entwickelt wird, ihre Dienste bald zu versagen pflegt, so ist es zweckmässig, statt derselben den sogen. doppelten Salmiakgeist (*Liquor Ammonii caust. duplex*) zu verwenden und selbigen zu dem Ende in flachen Gefässen gelinde zu erwärmen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl der Vorrath von Phosphor, als der übrigen zur Verwendung kommenden ätzenden und starkwirkenden Substanzen in feuerfesten, kühl gelegenen Behältern unter Schluss gehalten werden muss und nur dem Inhaber der Fabrik zugänglich sein darf.

Beiträge zur Toxikologie;

mitgetheilt von

C. Begemann in Hannover.

Kalium ferrocyanatum, Blutlaugensalz. Einem mittelgrossen Fleischerhunde wurde 1 Drachme Blutlaugensalz in Wasser gelöst beigebracht. Das Thier zeigte nicht die geringste Veränderung im Befinden, es blieb munter, wie zuvor. Am folgenden Tage erhielt dasselbe, da es aus andern Gründen getödtet werden sollte, 1 Scrupel Cyankalium, gleichfalls in Wasser gelöst. Sofort verfiel der Hund in gewaltige Beängstigungen und krampfhafte Verzuckungen. Es währte jedoch eine geraume Zeit, ehe der Tod erfolgte. Nach diesen Versuchen ist, wie ja bereits bekannt, das Blutlaugensalz nicht giftig. Das Cyankalium wirkt sehr energisch, jedoch anders wie Blausäure. Die Blausäure äussert ihre Wirkung, nach den gütigen Mittheilungen des Herrn Dr. Harms, auf das verlängerte Mark, das Cyankalium aber auf das Rückenmark, weswegen bei Anwendung des letzteren die furchtbaren Beklemmungen.

1 Scrupel Cyankalium enthält ungefähr so viel Cyan, wie 9 Gran wasserfreier Blausäure, welche 450 Gran

wasserhaltiger officineller Blausäure entsprechen. Eine solche Gabe Blausäure würde den Hund sofort getödtet haben.

Kalium rhodanatum. Einem grossen, wegen Alter aber abständigen Neufoundländer wurden nach und nach in 4 Tagen folgende Gaben Schwefelcyankalium in wässeriger Lösung gegeben. Am ersten Tage 10 Gran, am 2ten Tage ein Scrupel, am 3ten Tage 2 Scrupel, am 4ten Tage 4 Scrupel. Sämmtliche Dosen blieben ganz und gar ohne Wirkung auf den Hund. In der mir zu Gebote stehenden Literatur finde ich nur bei Schlossberger die Angabe: das Rhodankalium scheint nicht giftig zu sein. Es geht aus den Versuchen hervor, dass es in der That nicht giftig ist.

Am 5ten Tage wurde dem Hunde 1 Scrupel Cyankalium in Wasser gelöst beigebracht. Der Hund starb unter ähnlichen Erscheinungen wie der vorige, es dauerte wieder sehr lange, ehe der Tod eintreten wollte. Um den Leiden des Thieres ein Ende zu machen, wurde dasselbe durch einen Herzstich getödtet.

Zur Hebung der Pharmacie.

Hanau, den 16. December 1865.

Herrn Dr. L. F. Bley, Bernburg.

In Wittstein's neuestem Hefte finde ich einen Bericht des internationalen Congresses der Apotheker-Vereine, und da ich weiss, dass Sie an der Spitze des norddeutschen Vereins stehen, so erlauben Sie mir wohl als College mein Urtheil in dieser Sache abzugeben, was dahin geht, dass ich die Beantwortung einiger der vorgelegten Fragen recht unglücklich finde.

Z. B. No. 4. Welchem Nothstande ist abzuhelfen, um der Pharmacie entsprechende Stellung zu schaffen?

Antwort in verschiedenen Versionen: Durch strenge Monopolisirung des Handels mit Arzneimitteln und Verweigerung von Rabatt!

Nach meiner Ansicht muss sich der Apotheker wissenschaftliche Bildung aneignen, und dann bleibt ihm ein grosses Feld als Zwischenglied von Theorie und Praxis, diese nutzbringend zu verwerthen und in freier Concurrenz gegen Marktschreierei und Charlatanerie Person und Stand zur Geltung zu bringen.

Hoffscher Malzextract so wenig, als 5 oder 10 Proc. Rabatt an Staatsanstalten, was zudem nur den Apotheker in grösseren Städten trifft, sind im Stande den gebildeten Mann zu gefährden.

Pharmaceuten, deren einziger Ideenkreis sich um die materielle Nutzbarmachung der Receptur dreht, und die zu diesem Zwecke wohl selbst über ein Mittel nachdenken, das in ihrer Apotheke allein geholt werden kann, deren Defectiren in Salben- und Syrupkochen besteht, werden auch mit Staatshülfe nicht dem stolz gehobenen Panier der Pharmacie als Wissenschaft folgen können.

Entschuldigen Sie, dass ich diese meine divergirende Meinung Ihnen gelegentlich einer Sendung aufdringe.

Ich habe die Ehre, mich Ihrem freundlichen Gedenken zu empfehlen.

Ergebenster College
Dr. C. Heräus.

Gewiss hat Herr College Heräus in Hanau, welcher uns ein so schönes Beispiel von grossartiger Thätigkeit giebt, Recht, wenn er vor Allem möglichst hohe wissenschaftliche Bildung den Apothekern empfiehlt als Hülfsmittel, aller Concurrenz zu begegnen. Kleinlicher Materialismus und Schachergeist haben der Pharmacie geschadet, aber dem Unwesen der Geheimmittelkrämerei entgegen zu treten, ist Pflicht der Apotheker, der Aerzte, der Medicinalpolizei, nicht bloss des Schutzes der Apotheker wegen, sondern vielmehr zum Schutze des Publicums gegen Beschädigung an Gesundheit und Vermögen.

Dr. L. F. Bley.

III. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber die Naturproducte der Jonischen Inseln;

von

Dr. X. Landerer.

Die sieben Jonischen Inseln, die jetzt zum Königreiche Griechenland gehören, zählen zu den fruchtbarsten und schönsten Inseln nicht nur des Adriatischen Meeres, sondern des ganzen griechischen Archipelagus. Die Zahl ihrer Bewohner beläuft sich auf 260—280,000, welche sich durch Handel im In- und Auslande Geldschätze und europäische Bildung aneigneten, so dass durch dieselben auch Cultur und Industrie eingeführt und diese Inseln im Verhältniss zu den andern sehr reich zu nennen sind. In Betreff der Haupt-Naturproducte dieser Inseln, die in der Production von Staphiden und in Oelgewinnung bestehen, erhielt ich folgende interessante statistische Mittheilungen.

In ölreichen Jahren werden von der Insel Corfu gegen 350,000 Fässer Olivenöl ausgeführt; aus Zante 40,000 Fässer; aus Cephalonien 10,000 Fässer; aus Ithaka 10—12,000 Fässer; von den Inseln Paxos 20—25,000 Fässer; Cerigo und Sancta Maura können bis zu 8000 Fässer erzeugen und ausführen.

Das zweite Haupt-Naturproduct sind die Staphiden, d. h. die getrockneten Rosinen, *Uvae passae minores Corinthiacae* genannt. Corfu, schon zu nördlich gelegen, ist den Corinthenpflanzungen nicht günstig, mehr dem Weinbau, und es werden auf der Insel viele Tausend Barrils sehr guten starken Weines erzeugt, der jedoch grössten-

theils von den Bewohnern selbst consumirt wird, und nur einige Tausend Barrils werden nach den andern Inseln ausgeführt. Bedeutend ist die Production und Ausfuhr von Staphiden von andern Jonischen Inseln. Aus Zante werden in glücklichen Jahren 15—16 Millionen englische Liter trockner Staphiden ausgeführt, aus Cephalonien 20—30 Millionen, aus Ithaka 600,000 Liter, von den andern Inseln, Cerigo, St. Maura und Paxos, zusammen etwa 3—500,000 Liter.

Was nun andere Naturproducte anbetrifft, so ist die Cultur der verschiedenen Getreide-Arten sehr weit zurück und der auf diesen Inseln gebaute Weizen und Gerste reicht kaum für 4—6 Monate aus, so dass der gegenüberliegende Peloponnes den Bewohnern der Jonischen Inseln zu Hülfe kommen muss; der grösste Theil des nöthigen Weizens wird aus Russland eingeführt.

Besonders hervorzuheben ist die Garten-Cultur, welcher die Jonier auf allen Inseln seit langen Jahren eine bedeutende Aufmerksamkeit widmeten. Es finden sich alle Arten von Fruchtbäumen mit den köstlichsten und veredeltsten Früchten, die der Orient erzeugen kann, ferner alle Sorten von Hesperiden-Früchten in Fülle und solcher Menge, dass sich auch der ärmste Mensch damit sättigen kann; ebenso sind alle Arten von Gemüse für den billigsten Preis zu erhalten, wie sich überhaupt alles Nöthige auf diesen schönen, unter dem prächtigsten Himmel liegenden Inseln findet.

Eine gleiche Aufmerksamkeit und Liebe zeigt sich bei den Inselbewohnern für die Blumen, namentlich bei den Zantioten. Auf dem Tische des Aermsten findet sich ein kleines Bouquet aus gewöhnlichen Blumen, während auf der Tafel und dem Tische des Reichen sich Blumenbouquets finden, die aus den seltensten und schönsten Blumen geschmackvoll vereinigt sind. Tausende von Blumenbouquets werden von der Insel Zante nach den andern Inseln ausgeführt und bilden einen nicht unbedeutenden und einträglichen Handelsartikel.

Ebenso wird auch der Viehzucht hinreichende Sorge gewidmet und ist alles in Menge vorhanden, so dass die Jonischen Inseln ein Schatz für das heutige Griechenland zu nennen sind. Seit einigen Jahren wird auch die Industrie in einigen Zweigen cultivirt. Auf den Inseln Cephalonien und Zante finden sich Liqueur-Fabriken, deren Producte nach der ganzen Welt versendet werden, und Tausende von Colonaten werden dafür eingebracht. Auf Zante finden sich Fabriken für Seidengewebe, die ihrer Haltbarkeit wegen allen europäischen Seidenproducten vorgezogen werden und dieser Insel Tausende von Thalern einbringen. Ebenso finden sich auf allen diesen ölreichen Inseln Seifenfabriken, deren ausgezeichnete Seifen bis nach Constantinopel und Odessa verführt werden. Ueber die Quantität der ausgeführten Seifen kann man sich einen Begriff machen, wenn man berücksichtigt, dass sich allein auf der Insel Zante 22 Seifen-Fabriken befinden.

Werden nun neben diesen Naturproducten noch die auf den Inseln vorkommenden Mineralproducte in Betracht gezogen, deren jährlich einige nützliche aufgefunden werden, indem die Untersuchung dieser Inseln in naturhistorischer Beziehung unter der englischen Regierung ganz vernachlässigt wurde, so werden hierdurch dem Staate grosse Vortheile erwachsen.

Schliesslich noch einige Worte über den Erdpech- oder den Steinöl-See auf der Insel Zante. Sechs Stunden von der Hauptstadt gleichen Namens liegt ein kleiner See, den die Zantioten *Pissa*, Pechsee, nennen. In der Nähe eines Gebirgszuges, der aus Uebergangskalk besteht, findet sich in einem kleinen Thale ein *Aqua uliginosa* und auf der Oberfläche desselben sammelt sich ein *Pissasphaltum*, d. i. eine Art *Malthum* von den Oryktologen genannt. Dasselbe ist schwarzbraun, dickflüssig wie der Theer, sehr leicht entzündlich und auf der Oberfläche dieses Breck-Wassers aufschwimmend, so dass dasselbe davon abgeschöpft und gesam-

melt wird. Die armen Leute gebrauchen diese unreine Naphtha zum Brennen in den Lampen und dasselbe spielt eine bedeutende Rolle als Heilmittel gegen Rheumatismus und andere ähnliche Leiden, indem die Leute dasselbe auf kleine Thierfelle schmieren und auf die schmerzenden Stellen legen. Das auf der Oberfläche sich ansammelnde Quantum scheint von verschiedenen Umständen abzuhängen, und zu Zeiten, wo Erdbebenstösse diese Insel oder den gegenüber liegenden Peloponnes beunruhigen, soll die Menge dieses Erdöles bedeutender sein, als zu andern Epochen. Gegen 7—800 Fässer können jährlich von dem Wasser abgeschöpft werden. Seit einigen Jahren wird dasselbe an eine Gesellschaft in Oesterreich verpachtet, nach Triest verführt und auf Steinöl oder Photogen verarbeitet.

Ueber die vulkanische Insel Mylos und eine Theiotherme daselbst;

von

Demselben.

Auf dieser in der Mitte des griechischen Archipels gelegenen Insel finden sich alle Mineralproducte vulkanischen Ursprungs. Es giebt hier nicht nur neptunische Mineralproducte, welche die Einwirkung des vulkanischen Feuers an sich tragen, sondern auch rein vulkanische Producte, Basaltmassen in Form von Säulen, die aus dem Meeresgrunde durch vulkanische Thätigkeit emporgestiegen sind und zerspaltet einen schauderhaften Anblick gewähren.

Auf der Südseite dieser Insel, an einem Orte, Ferlingii genannt, 4 Stunden von der Stadt Mylos, einige Schritte nur vom Meere entfernt, befindet sich eine Grotte, in der sich uns die interessantesten Phänomene eines in voller Thätigkeit begriffenen und noch wirkenden Vul-

kans vor Augen stellen. Diese so wie noch eine Menge solcher Grotten werden von den Einwohnern auf Mylos Οειαφεῖα — Solfataren genannt.

Der Eingang in diese Grotte, die so gross ist, dass 10—15 Menschen einige Minuten sich darin aufhalten können, indem ein längeres Verweilen darin Schwindel, Reiz zum Husten und starken Schweiss verursacht, ist von Steinmassen, die aus zusammengestürzten Basalt- und Trachitfelsen bestehen, so umlagert, dass man nur mit Mühe und Gefahr in das Innere gelangen kann. Der Boden der Grotte ist mit lavaartigen Gesteinen bedeckt und Alles in derselben mit sublimirtem Schwefel überzogen. Ich habe wunderschönen krystallisirten Schwefel daraus erhalten, wie solcher nur selten zu sehen ist. In Folge des Schwefeldampfes, von welchem die Grotte erfüllt ist, und der Wasserdämpfe, die aus andern Oeffnungen aus dem Boden hervordringen, sind die Steinmassen so mürbe geworden, dass sie sich in einem fortwährend zersetzenden Zustande befinden, so dass oft ganze Blöcke derselben herunterfallen und diese schöne, wundervolle Grotte den Einsturz droht. Im Innern hört man ein Kochen und Sausen des Wassers, was auf die grosse Hitze der in einiger Tiefe sich findenden Steinmassen schliessen lässt. Aus dieser Grotte scheinen die Wasserdämpfe zu kommen, die, sich unterirdisch entwickelnd, unter dem Meeresspiegel in das Meer ausströmen und das diese Grotte umspülende Meerwasser bis zu einer Temperatur von 40° R. erwärmen. Die ausströmenden Dämpfe scheinen theils schwefligsaure Dämpfe, grösstentheils jedoch Schwefelwasserstoff zu enthalten, denn das Meerwasser, das sehr sauer auf Schwefelsäure reagirt, setzt eine Masse von fein zertheiltem Schwefel (Schwefelmilch) ab, und auch in Folge des sich im Meerwasser fein zertheilten Schwefelhydrats hat dasselbe eine milchähnliche Färbung angenommen.

Zu diesem Schwefelwasser von Ferlingii, welches des unangenehmen Schwefelgeruches wegen „stinkendes

Wasser“, *Bromocrene,* auch *Bromolimni* von Ferlingii genannt wird, kommen die Leute, um Bäder zu gebrauchen. Bleibt man nur einige Minuten in diesem mit schwefligsauren Dämpfen und Schwefelwasserstoff geschwängerten Meerwasser, so fühlt man ein beissendes, brennendes Gefühl, die Haut röthet sich sehr stark und nach dem Gebrauch von einigen solcher Bäder zeigt sich ein Erythrem der Haut, weshalb man nur wenige Bäder gebrauchen kann. Die Einwohner von Mylos geben an, dass rheumatische und exanthematische Krankheiten in Folge von wenigen Bädern geheilt werden, und nach Angabe eines auf Mylos wohnenden Arztes sollen sogar Jahre lang an *Lepria* und *Elephantiasis graeca* Leidende von dieser Theiotherme oder besser Haly-Picro-Theiotherme geheilt worden sein. Auch im vergangenen Jahre fanden sich solche unglückliche Lepröse auf Mylos, die mit gutem Erfolge diese Thermen gebrauchten.

Alle Steine, die in dieser Höhle liegen, sind so heiss, dass man sie kaum anfassen kann, und wer nur wenige Minuten in dieser Höhle sich aufhält, geräth in den heftigsten Schweiss. Die Felsenspalten sind mit sublimirtem Schwefel bedeckt und in den Vertiefungen derselben sammelt sich eine Flüssigkeit, die aus concentrirter Schwefelsäure besteht und alle in der Nähe befindlichen Steinmassen zersetzt und auflöst. Das Gewölbe dieser Höhle schmückt Federalaun, auf dessen Bildung in derselben die Aufmerksamkeit des Naturforschers zu lenken von hohem Interesse ist. Dieser Federalaun (Amianth) zeigt verschiedene Farben. Ich sah solchen Federalaun in dieser Höhle von röthlicher, veilchenblauer und anderer Farbe. Werden diese Massen herausgenommen und mit Wasser ausgewaschen, so zeigt sich derselbe weiss und dem gewöhnlichen Amianth ähnlich. Dieses sonderbare Mineralproduct wurde wahrscheinlich schon in den ältesten Zeiten aus dieser Höhle geholt, um daraus Gewebe zu machen, *Lindones,* d. i. Leintücher, um die Todten einzuwickeln und darin zu verbrennen. Dieses sonder-

bare Mineral scheint sich aus den Amphibolen und ähnlichen hornblendeartigen Gesteinen, welche die Decke dieser Höhle bilden, durch die fortdauernde Einwirkung der schwefelsauren Dämpfe zu erzeugen und erhält durch Lösungen von Eisen und Mangan die verschiedenen Färbungen. In dieser und in den andern Höhlen und Grotten, deren Gesteine durch vulkanische Hitze und saure Dämpfe denselben Zersetzungen und Veränderungen unterliegen, bildete sich auch aus den thonerdehaltigen Gesteinen basisch schwefelsaure Thonerde (Thonerde-Alaun — Gibsit-Masse), die in grosser Menge daselbst ausgebeutet und auf Alaun benutzt werden könnte. In der Mitte solcher weissen, basisch schwefelsaure Thonerdemassen enthaltenden Gesteine finden sich noch unzersetzte Schwefeleisenmassen, die in diesem Thonschiefer als Pyriten enthalten sind. Durch das Auslaugen dieser schwefelsauren Thonerdemasse liesse sich eine Menge eisenhaltigen Alauns gewinnen und auch in diesen Höhlen sammelt sich in den Vertiefungen des Bodens eine höchst saure, ätzende Flüssigkeit, die aus freier Schwefelsäure, schwefelsaurem Eisenoxyd und Alaun besteht.

In diesen Höhlen liesse sich noch eine Menge von andern Producten und vulkanischen Erzeugnissen auffinden, wozu jedoch viel Zeit und Mühe verwendet werden müsste. Jedenfalls sind diese Höhlen ein natürliches chemisches Laboratorium und der Besuch derselben für jeden Naturforscher von hohem Interesse.

Ueber die Schlacken des Laurion-Gebirges;

von

Demselben.

Aus den Laurischen Bergwerken gewannen die alten Hellenen ihr Silber und Athen verdankte unter Perikles und Themistokles seine Pracht dem aus den Laurischen Bergwerken ausgebeuteten Silber. 40,000 Sclaven, ohne

die freien Bürger, arbeiteten in diesen grossartigen Minen, welche silberhaltige Bleisulfurete lieferten, aus denen man das Silber durch Abscheidung des Bleies gewann. Die Schlacken wurden bei Seite geschafft und noch heutzutage finden sich diese Schlackenhalden in einer Ausdehnung von mehreren Meilen. Sie blieben nun 2400 Jahre unberücksichtigt. Analysen dieser Schlacken ergaben, dass sie noch metallisches Blei und Silber enthalten, und nach in Frankreich vorgenommenen Analysen wurden gegen 8—12 Proc. Blei darin gefunden. Um nun dieses Blei auszuschmelzen, kamen zwei Gesellschaften nach Griechenland, kauften einen Theil dieser Schlacken für 75,000 Drachmen an und hat sich der Werth derselben seit einiger Zeit auf 1 Million Drachmen schon erhöht. Dieselben beabsichtigen zwei Schmelzöfen zu bauen, um die Ausschmelzung oder besser Aussaigerung des metallischen Bleies zu erzielen. Die angekauften Schlacken betragen gegen 4 Millionen Tonnen. Ob die Gesellschaften durch diese Unternehmungen in Griechenland, wo man von lauter Dieben und Spitzbuben umringt ist, gewinnen oder verlieren werden, wird die Erfahrung lehren. Nach dem Sprichworte des Bergmanns kann man hier nur sagen: „Glück auf!“

IV. Monatsbericht.

Ueber die Verwendung von Oel zu hydraulischen Cementen.

De Saint-Cricq-Casaux theilt darüber Folgendes mit. Das Verderben des Cements im Seewasser lässt sich vielleicht nach den Angaben von Kuhlmann und Robinet dadurch verhüten, dass man das Gemäuer mit Firniss bestreicht oder dass man dem Cement bei der Bereitung etwas Oel beimischt. Bei dem Ausbessern eines spanischen Schiffes in Charlestown fand sich der Cement so fest, dass man ihn mit der Axt zerschlagen musste und der Capitain des Schiffes gab zur Bereitung des neuen Cements an, man solle fein gesiebten Kalk mit so viel Oel anrühren, dass er die Consistenz von Glaserkitt erhielte; schon am nächsten Tage war der Cement im Wasser ziemlich fest geworden. Beim Bau des Leuchtthurmes von Holyhead waren, um das Gemäuer vor dem zerstörenden Einflusse des Seewassers zu schützen, alle Cemente, auch andere Mittel, angewandt worden, jedoch umsonst. Endlich, als man bemerkte, dass in die Erde eingesetztes Holzwerk nur da nicht gefault war, wo es mit einer Schicht Maleröl und feinem Sande und Bleiglätte überzogen war, versah man den Fuss des Thurmes mit zwei solchen Schichten und seitdem ist kein Tropfen Wasser in das Gemäuer gedrungen. (*Compt. rend. — Chem. Centralbl. 1864. 33.*) *B.*

Kitt, der in Wasser und Feuer aushält.

Nach E. Wagner bereitet man einen Kitt, der in Wasser und Feuer aushält und deshalb für Metall, Porcellan und irdenes Geschirr anwendbar ist, folgendermassen. Man lässt 2 Pfd. süsse Milch durch Weinessig gerinnen. Sobald die Milch abgekühlt ist, nimmt man die Molken davon und quirlt das Weisse von 4—5 Eiern hinein; hierauf mischt man feinpulverisirten ungelöschten Kalk hinzu und arbeitet die Mischung mit einem Spatel

recht innig durch. Statt des Eiweisses kann auch frisches Ochsenblut benutzt werden. An der Luft und dann in starker Wärme getrocknet, hält der Kitt Feuer und Wasser aus. (*Deutsche Industrieztg.*) *B.*

Diamantkitt.

In neuerer Zeit bezeichnet man mit diesem Namen einen Kitt von schwarzer Farbe und knetbarer Consistenz, welcher zum Schliessen, Dichtmachen und Kitten von metallenen Dampfapparaten, Dampfkesseln als sehr brauchbar angewendet wird. Man bereitet ihn dadurch, dass man 50 Th. präparirten Graphit (Wasserblei) mit 15 Th. präparirter Bleiglätte und 15 Th. Schlemmkreide innig mischt, dann die Mischung mit so viel Leinölfirniss anstösst, dass daraus eine knetbare Masse entsteht. Auch bei hölzernen und steinernen Wasserreservoirs lässt sich dieser Kitt anwenden, nur muss die Kittstelle alsdann trocken sein. Vor der Anwendung macht man den Kitt etwas warm. (*Industrieblätter.*) *B.*

Collodium als Firniss.

Einen recht praktischen Firniss giebt Collodium, welches mit dem 32sten Theile Ricinusöl versetzt ist. Vor Terpenthinöl- und Weingeist-Firnissen hat er wesentliche Vortheile. Er trocknet sehr schnell, schlägt nicht durchs Papier, kann demnach sogleich angewendet werden, dann bleibt er von öligen und weingeistigen Flüssigkeiten unverändert. Landkarten, Kalender, Tabellen etc. damit überzogen, bleiben jahrelang unverändert glänzend und geschmeidig, mit Ausnahme eines schwach gelblichen Stiches, den sie annehmen. Von Unreinigkeiten lassen sich letztere leicht mittelst Wasser reinigen. Sollten sich bei Anwendung desselben nach mehrmaligem Auftragen, was immer geschehen muss, weisse Stellen zeigen, so dürfen diese nur leicht mit Aether benetzt werden, um sogleich zu verschwinden. (*N. Repert. für Pharm. Bd. 12. 440.*) *B.*

Künstlicher Kautschuk.

E. Walton in London fabricirt aus Leinöl ein Product, welches sich für viele Fälle als Ersatz des Kautschuks empfiehlt. Das Oel wird so lange gekocht, bis

es zu einer dicken, leimähnlichen Masse geworden ist. Dann wird es mit einem Theile Schellack vermischt und zwischen heissen eisernen Walzen zu Blättern ausgewalzt. Man hat wasserdichte Schuhe, Decken, Bilderrahmen u. a. m. daraus gemacht. Ebenso kann man dieses Product, wie den Kautschuk, mit Schwefel mischen und vulkanisiren. (*Steierm. Industr.- u. Gewbebl.*) *B.*

Siccatif für Oelfarben.

Ein reines Präparat kann man nach Scheibler durch Lösen von Braunstein in Salzsäure, Filtriren und Fällen mit heisser Boraxlösung, Absetzenlassen, Auswaschen und Trocknen des gelblichen Niederschlages darstellen. Ein sehr geringer Zusatz des erhaltenen feinen Pulvers genügt, um das rascheste Trocknen der Oelfarben sicher zu bewirken. (*Jahresber. für die Zuckerfabr. v. Scheibler u. Stamm. p. 431.*) *B.*

Ueber die Auflösung von Harzen, namentlich von Copal, in Aceton zur Herstellung geistiger Firnisse,

nebst einer Bemerkung zum sogen. Regenerationsverfahren alter Oelbilder.

Wasserfreier (über Chlorcalcium rectificirter) Essiggeist löst nach Wiederhold schon in der Kälte Copal auf, wenn man denselben gepulvert damit schüttelt, und bedarf 1 Gewth. Copal etwa 2,8 Gewth. Aceton zur völligen Lösung. Der so erhaltene Firniss soll augenblicklich trocknen und das Harz in einer dauernden glasähnlichen Glanz besitzenden Form zurücklassen. Concentriren lässt sich diese Auflösung durch Destillation. Verdunstet man das Aceton vollständig, so löst sich der rückständige Copal viel leichter als im früheren Zustande. Die andern angegebenen Anwendungen zur Auflösung von Schellack, Mastix u. s. w. übergehend, muss noch bemerkt werden, dass der augenblickliche Preis des Acetons allerdings der Anwendung gedachter Art im Wege sein dürfte, dass aber vermehrter Gebrauch, gleich wie beim Phosphor, auch wohl billigere Fabrikationsmethoden herbeiführen dürfte.

Schliesslich macht Wiederhold noch darauf aufmerksam, dass wenn der sogen. Schimmel der Oelgemälde

in einer molecularen Veränderung der Firnissdecke besteht, sich zur Herstellung des früheren Zustandes die Anwendung des Acetons empfehlen dürfte. Versuche darüber scheint Verf. noch nicht angestellt zu haben, doch dürfte immerhin dieser Fingerzeig von Interesse sein. (*Neue Gewbebl. für Kurhessen.*) *Bkb.*

Bereitung des sogenannten „Ostindischen Pflanzenpapiers", eines guten Klebmittels.

1 Pfd. feinstes arabisches Gummi wird nach C. A. Gummi in 2 Mass Wasser vollständig aufgelöst, ebenso 2 Loth ostindische Hausenblase in 1 Mass kochenden Wassers und der Auflösung des arabischen Gummis warm beigemischt und gut durcheinander gerührt. Die Auflösungen müssen vor der Erkaltung gut filtrirt werden. Nach der Erkaltung legt man einen Bogen Pflanzenpapier, auch Seidenpapier genannt, von feinster Qualität auf eine weiche, glatte Unterlage, nimmt einen feinen, breiten Haarpinsel und bestreicht mit der beschriebenen Auflösung das Papier so, dass keine Stelle leer bleibt. Darauf bringt man den bestrichenen Bogen behutsam von der Unterlage weg und legt ihn flach auf einen Bogen weissen Fliesspapiers und lässt ihn darauf trocknen. Nach dem Trocknen dieses ersten Ueberzuges macht man auf gleiche Weise, wie das erste Mal, mit derselben Auflösung einen zweiten Ueberzug, den man gut trocknen lässt, bevor man den Bogen in kleine Stücke zerschneidet. Beim Ueberstreichen des Papiers muss man, um dasselbe ganz zu erhalten, sehr behutsam zu Werke gehen. (*Bayer. Kunst- u. Gewbebl.*) *B.*

Tinte zum Zeichnen der Wäsche.

Nach Heeren löst man Höllenstein in Wasser auf und sättigt die Lösung mit Salmiakgeist, worauf man etwas gepulvertes arabisches Gummi zusetzt. Die Stelle, wo man zeichnen will, muss man zuvor mit Pyrogallussäure, die in einem Gemisch von Weingeist und Wasser gelöst ist, befeuchten und wieder trocknen lassen. Die Zeichnung muss aber mit einer Gänsekielfeder gemacht werden, sie wird sofort tiefschwarz und ist in der Wäsche unauslöschlich. (*Verh. des Local-Gwbe.-Ver. zu Hannover.*)

Ueber Bleichen der Leinwand mittelst Chlor.

C. W. Barnickel empfiehlt neuerdings nach angestellten Versuchen zum Bleichen der Leinwand sich anstatt des Chlorkalks der Javell'schen Natronlauge zu bedienen. Das Verfahren ist folgendes: Circa 36 bis 40 Ellen Leinwand, wie sie vom Weber kommt, wird durch Auswaschen und Kochen von der anhängenden Schlichte befreit, hierauf in einen geräumigen Zuber gebracht und mit 3 Mass Javell'scher Natronlauge übergossen, der noch so viel warmes Wasser zugeschüttet wird, bis dasselbe einen Finger breit über dem Tuche steht. Nachdem dasselbe tüchtig gemischt ist, wird es zugedeckt und eine Nacht hindurch stehen gelassen. Am andern Morgen wird die Leinwand herausgenommen, mittelst Wasser abgewaschen und den Tag über auf den Bleichplatz gebracht. Diese Manipulation wird noch 2 bis 3 Mal in derselben Lauge wiederholt und dann wieder zur Bleiche gebracht. Man wäscht darauf dasselbe noch einmal mit warmem Wasser und das letzte Mal mit Seifenwasser, worauf es völlig weiss und gebleicht ist. Die Faser leidet nicht im Geringsten. (*Würzb. gemeinn. Wochenschr.*) *B.*

Mittel gegen das Verfaulen des Holzes.

Nach in Paris gemachten fünfjährigen Erfahrungen ist folgender Anstrich, um Pfähle, Ständer etc. gegen das Verfaulen zu schützen und sie wasserdicht zu machen, zu empfehlen. Man nimmt 50 Th. Harz, 40 Th. feingestossene Kreide, 500 Th. feinen, weissen und scharfen Sand, 4 Th. Leinöl, 1 Th. natürliches rothes Kupferoxyd und 1 Th. Schwefelsäure. Zuerst erhitzt man das Harz, die Kreide, den Sand und das Leinöl in einem eisernen Kessel, dann setzt man das Oxyd und mit Vorsicht Schwefelsäure hinzu, mischt Alles sehr sorgfältig und streicht dann mit der noch heissen Masse das Holz mittelst eines starken Pinsels an. Wenn man findet, dass die Mischung nicht flüssig genug ist, so verdünnt man sie mit etwas Leinöl. Ist dieser Anstrich abgekühlt und getrocknet, so bildet er einen dem Steine gleich harten Firniss. (*Förster's allgem. Bauztg.*) *B.*

Reinigung dumpfer Keller, an deren Wänden und Fussböden sich Schimmel bildet.

Zur Reinigung solcher Keller bringt man in ein tiefes Steinzeuggefäss 2—4 Pfund Kochsalz und übergiesst dasselbe, nachdem man es in die Mitte des Kellers gestellt, alle Löcher und Thüren zugemacht und an allen im Keller etwa lagernden Fässern die Spunde fest verschlossen hat, mit concentrirter Schwefelsäure (auf 2 Pfd. Salz 1 Schoppen). Man entferne sich hierauf rasch, lasse den Keller zwei Stunden lang ungeöffnet, ohne hineinzugehen. Nach zwei Stunden öffnet man alle Kellerlöcher so lange, bis das salzsaure Gas verschwunden ist, und kehre an den Wänden und auf dem Fussboden den Schimmel weg. Durch dieses Verfahren wird zugleich der Modergeruch entfernt, der namentlich im Frühjahre sehr störend auf die in Kellern zur Aufbewahrung kommenden Gegenstände wirkt und leicht zur Schimmelbildung Veranlassung geben kann. (*Burger's kurze Berichte.*)

B.

Um Bierhefe Jahre lang aufzubewahren,

übergiesst man nach Artus eine beliebige Quantität davon mit Wasser, schüttelt, lässt absetzen, klärt, giesst das überstehende Wasser ab und versetzt den Rückstand mit so viel Zucker, bis die Masse eine dicke Syrupsconsistenz angenommen hat, worauf sie in einem verschlossenen Glase an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 172.*) *B.*

Das Kochen der Erbsen, Linsen und Bohnen.

Obgleich in einzelnen Fällen durch Kochen der Erbsen, Linsen und Bohnen mit Flusswasser die Weichheit derselben erreicht wird, so tritt jedoch in den meisten andern Fällen das Entgegengesetzte ein, sie bleiben hart. Um nun diesem Uebelstande abzuhelfen, hat Runge verschiedene Versuche angestellt und in dem 12—16stündigen Einquellen oben genannter Hülsenfrüchte in Flusswasser vor dem Kochen mit Zusatz einer geringen Menge doppelt-kohlensauren Natrons das Mittel gefunden, um jederzeit die Hülsenfrüchte weich und schmackhafter wie sonst zu erhalten.

Man thut in das Flusswasser das Natronsalz und zwar in dem Verhältniss von 1 Theil Natronsalz auf 200

Theile Wasser, also $1/2$ Loth Natronsalz auf 3 Pfund Wasser (gleich dem Inhalt von 2 Weinflaschen), übergiesst damit z. B. 48 Loth Erbsen und lässt sie 12—16 Stunden darin liegen. Nach dieser Zeit sind sie nun vollständig gequollen, haben an das Flusswasser einen gelblich gefärbten, übel schmeckenden Stoff abgegeben, sich selbst aber so viel Natronsalz angeeignet, wie zum Garkochen nöthig ist. Das gelbe Wasser wird abgegossen und zum Kochen reines Flusswasser angewendet.

Es ist merkwürdig, wie schnell die so vorbereiteten Hülsenfrüchte gar werden und wie gut sie schmecken. Die Menge des Natronsalzes, d. h. 1 Th. Natronsalz auf 200 Th. Wasser, muss aber immer genau beachtet werden. Beim Kochen der Bohnen muss man die Vorsicht beobachten, nicht viel zu rühren, damit sie sich nicht in Brei auflösen, so bleiben sie ganz, aber in so dünnen Hülsen, dass man beim Essen glaubt, diese haben sich abgelöst. (*P. W. Würzb. gem. Wochenschr.*) *B.*

Die beim Einpökeln von Fleisch mit Salz gewonnene Flüssigkeit

enthält ausser dem letzteren wesentliche Bestandtheile des Fleisches, die für gewöhnlich unbenutzt bleiben. Unterwirft man dieselben auf passende Weise der Dialyse, so scheidet sich das Salz ab und die davon befreite Flüssigkeit giebt beim Abdampfen sehr brauchbare und schmackhafte Bouillonkuchen. (*Pharm. Journ. and Transact. Vol. V. No. X. p. 516 ff.*) *Wp.*

Die Reuleaux'sche Presse

hat eine sehr wesentliche Verbesserung erhalten. Bisher waren an derselben nur die äussersten Pressköpfe hohl und mit Wasser heizbar, die auszupressende Substanz kam somit zwischen eine warme und eine kalte Platte, was vielerlei Unannehmlichkeiten mit sich brachte. Dem hat der strebsame Fabrikant nun abgeholfen, indem er auch die beiden innern Pressköpfe hohl giessen lässt und dieselben zugleich der Art verstärkt, dass an einen Bruch derselben auch bei der heftigsten Pressung nicht zu denken ist. (*N. Jahrb. für Pharm.*) *B.*

Glasscheiben mit einem krystallinischen Ueberzuge zu versehen.

Das Verfahren rührt von Fr. Kuhlmann sen. in Lille her und besteht kurz in Folgendem. Man löse in möglichst concentrirten Salzsolutionen, z. B. schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurer Magnesia, salpetersaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd u. s. w. eine entsprechende Menge Dextrin auf, filtrire das Gemisch durch weisses Fliesspapier, bestreiche mit dem klaren Filtrate vermittelst eines feinen breiten Pinsels Glasscheiben gleichförmig dünn, und lasse dieselben dann bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur etwa $^1/_4$ Stunde lang ruhig in wagerechter Lage liegen. Bei der langsam erfolgenden Verdunstung des Wassers sieht man nun binnen dieser kurzen Zeit, nach gehöriger Ausführung, allmälig auf den Glastafeln wundervoll schöne Krystallgruppen, den Eisblumen der gefrorenen Fensterscheiben sehr ähnlich, sich bilden, die dem Glase so fest anhaften, dass sie eine starke Reibung vertragen, auch durch nachträgliches Bestreichen mit einer alkoholischen Schellacklösung dauernd fixirt werden können. Einen besonders schönen Effect geben bei durchfallendem Lichte so behandelte farbige Glasscheiben, weshalb solche in vielen Fällen auch zur Ausschmückung von Vorplätzen u. dgl. verwendet werden dürften. Für wissenschaftliche Zwecke, z. B. um Krystalle auf ihr optisches Verhalten, unter andern auf ihr Verhalten zu polarisirtem Lichte zu prüfen, genügt es, die mit krystallinischen Gebilden versehenen Glasscheiben mit Collodium zu überschütten und das trockne Collodiumhäutchen dann vorsichtig davon abzuheben. Bei einem behutsamen Verfahren gelingt es leicht, die ganze Krystallgruppe von der Glastafel abzuziehen und sie dem glashellen dünnen Collodiumhäutchen einzuverleiben. (*Jahrsber. des phys. Ver. zu Frankf. a. M.*) *B.*

Die Rauch verzehrenden Feuerungsanlagen

hat R. Vogl, k. k. Hüttenmeister in Joachimsthal, in einer längern Abhandlung einer gründlichen Kritik unterworfen und ist dabei zu einer Reihe von Schlussfolgerungen gelangt, die nicht bloss für den Hüttenmann und Techniker, sondern für einen Jeden, der in seinem Geschäftsbetriebe

vielfach auf die Benutzung von Oefen angewiesen ist, also auch für den Apotheker, von grossem praktischen Interesse sind; dieselben sind folgende:

1) Die Unvollkommenheit des Verbrennungsprocesses besteht im Nichtverbrennen und Entweichen brennbarer Stoffe in Folge der Verdünnung derselben durch die gebildete Kohlensäure, den freien Stickstoff und den Wasserdampf, nicht aber in der schweren Entzündlichkeit von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Die schädliche Verdünnung ist ein constantes, durch keine Feuerungsanlage dermalen zu bewältigendes Hinderniss.

2) Zur möglichst vollständigen Verbrennung genügt das theoretische chemisch nothwendige Quantum atmosphärischer Luft mit einem geringen Ueberschusse derselben. Es ist nicht richtig, dass mindestens das doppelte Quantum Luft nothwendig sei, wenn eine gute Verbrennung statt finden solle.

3) Jeder Rost, mit Ausnahme des Treppenrostes und vielleicht des Holz-Pultfeuers, benöthigt zur bessern Verbrennung die Zuleitung eines kleinen Luftüberschusses durch ein separates Ventil ausser der Luft, welche durch den Rost einströmt.

4) Es ist gleichgültig, ob dieser Ueberschuss warm in die Feuerstelle kommt oder kalt von Aussen; ausgenommen, die Erwärmung geschieht durch die sonst verlorene Ueberhitze.

5) Die Zuleitung dieses Ueberschusses erreicht den Zweck der besseren Verbrennung mehr, wenn sie vor dem Roste eingerichtet ist, als wie im Innern der Feuerstelle hinter dem Roste, indem dadurch der Weg durch die Flamme verlängert wird.

6) Ist die Lufteinströmung richtig gestellt und die Dicke der Kohlenschicht entsprechend inne gehalten, so brennt jeder Rost ausser der Rauchperiode gleich gut, alle Feuerungsanlagen leisten gleich viel und jeder Rost wird gleich viel und nur in Folge der Verdünnung einen und zwar gleichen Effectverlust erleiden. Denn es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass, sobald einmal der Rauch aufgehört hat und volles Feuer entsteht, eine mehr oder weniger vollständige Verbrennung statt finden soll, je nachdem die Luft vertical einströmt, wie beim horizontalen Rost, oder unter einem Winkel, wie bei einem Schüttel-Pultroste, oder horizontal, wie beim Treppenroste.

7) Die Rauchverzehrung wird weder durch blosse Luftzuleitung, noch indem man die Rauchgase durch das heisse Gemäuer der verlängerten Feuerstelle führt, erzielt, sondern lediglich nur durch solche Einrichtungen, welche den Rauch durch ein weiter innen liegendes Feuer leiten.

8) Bei Feuerungen mit Mineralkohlen oder Torf ist ein Durchleiten der Rauchgase durch das Brennmaterial selbst, wie bei der Holz-Pultfeuerung, zur vollständigen Rauchverzehrung und Verbrennung nicht nothwendig, ja schädlich, indem der bei Mineralkohlen entstehende viele Rauch die brennende Kohlenschicht nur stören würde.

9) Der durch die Einrichtung einer Feuerungsanlage erzielbare Nutzen besteht bloss in der Rauchverzehrung. Wird der Rauch vollkommen verzehrt und ist der Luftzufluss nach 3), 4) und 5) beschaffen, so ist mit einer Feuerung alles geleistet, was bisher möglich war, und die im Rauche enthalten gewesenen brennbaren, nun verbrannten Stoffe repräsentiren den erzielten ökonomischen Vortheil; je nachdem das Brennmaterial mehr oder weniger Rauch entwickelt, ist der Gewinn grösser oder kleiner. Daher ist beim Holz durch die Pultfeuerung kein Vortheil nachweisbar, und im Allgemeinen ist der Nutzen der besten Kohlenfeuerungen im Vergleiche mit dem alten gewöhnlich rauchenden Planroste, wenn dieser auch zweckentsprechend behandelt ist, geringer als man erwartet hat.

Die Abschaffung des so sehr belästigenden Uebels des Rauches ist ein noch wichtigeres Moment, als die Vermeidung des Brennstoffverlustes.

Die Rauchverzehrung allein ist übrigens kein Beweis einer guten Feuerung, denn alle Anlagen werden den Rauch verzehren, wo dieser ein Feuer zu passiren hat; ob aber wegen Mangels an gehörigem Luftquantum mehr oder weniger Kohle bloss zu Kohlenoxyd verbrennt oder nicht, ist gleichgültig, es raucht dennoch nicht. (*Dingl. polyt. Journ.*) *B.*

Zündmasse für Zündnadelgewehre.

E. Reich laugte 10 Th. trockenes Scheibenpulver mit kochendem Wasser gut aus und vermengte den trockenen und alkoholisirten Rückstand unter Zusatz einiger Tropfen höchstrectificirten Weingeistes und reinen Steinöls mit folgenden staubfreien Körpern allmälig

und innig: mit 16 Th. chlorsauren Kali, 2 schwarzen Schwefelantimon, 3 Zucker, 2 gelben Blutlaugensalz und 4 Bleihyperoxyd. Die schwach feuchte Masse wird in Stückchen von der Grösse kleiner Erbsen in aus Pappe gefertigte Zündspiegel mit Hülfe eines aus Zwetschenbaumholz gedrehten Cylinderchens geschlagen. Nach völligem Trocknen in einem warmen Locale explodiren dieselben durch den Schlag einer Stahlnadel. (*N. Gewbl. für Kurhessen.*)

B.

Zündpillen für Zündnadelgewehre,

aus dem Laboratorium der höheren Bürgerschule zu Cassel, welche sich sehr lange halten, bestehen nach Wiederhold aus einer festen Zündmasse (0,075 Grm.), welche ein inniges Gemenge von 5 Th. chlorsauren Kali und 4 Th. Schwefelantimon ohne jedes Bindemittel ist. Directe Versuche zeigten, dass die Masse sich noch vollkommen wirksam erhalten hatte. (*N. Gewbl. für Kurhessen.*) *B.*

Anwendung des Drummond'schen Kalklichtes.

Das sogenannte Kalklicht, welches im Jahre 1860 so viel von sich reden machte, um bald darauf wieder vergessen zu werden, scheint nunmehr wirklich auf einigen Leuchtthürmen Anwendung gefunden zu haben. Faraday spricht sich in seinem Berichte darüber folgendermaassen aus.

Die Lampe besteht aus einem mittleren achteckigen Kalkprisma von $3^5/_8$ Zoll Durchmesser und 16 Zoll Länge. Dasselbe wird von einem Uhrwerk getragen und regelmässig im Verhältniss von 1 Zoll per Stunde gehoben.

Acht Gasflammen, erzeugt aus einer Mischung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas, sind in gleichen Abständen und in einer Horizontalebene symmetrisch vor dem Kalkprisma angebracht.

Sobald die brennenden Gase gegen das Prisma gerichtet werden, erzeugen sie acht Puncte, an denen eine immense Lichtentwickelung statt findet, und da das Kalkprisma 11,4 Zoll Umfang hat, so liegen die Puncte 1,4 Zoll von einander entfernt. Die Handhabung der Laterne ist sehr bequem, die Gasströme sind leicht und sicher zu entzünden und zu reguliren. Der Effect erleidet keine Schwankungen, die Uhr hebt den Kalk, Zugluft hat keine

Einwirkung, und man kann, vorausgesetzt, dass die Zuführung der Gase regelmässig geschieht, den Apparat bis zum Morgen unberührt lassen. Das Licht ist sehr weiss und steht zwischen dem elektrischen Licht und dem Oellicht. Es ist das Licht des Planeten, während das elektrische Licht dasjenige eines Fixsterns ist. Der Sauerstoff wird aus natürlichem Manganhyperoxyd in Eisenretorten dargestellt, welche in einem Ofen mittelst Cokes zum Rothglühen erhitzt werden. Nachdem der Sauerstoff durch einen Wascher geleitet worden, wird er in einem Glasbehälter von 600 Cubikfuss Inhalt gesammelt; der Druck, den man dem Gase giebt, beträgt 6 Zoll Wasserhöhe. Der Wasserstoff wird dargestellt, indem man Wasserdampf in Röhren über rothglühende Eisenspäne und Cokespulver leitet. Die 3 vorhandenen Röhren werden täglich einmal gewechselt; das Gas geht hinterher durch einen Wascher und dann in einen Gasbehälter von gleichem Inhalt wie beim Sauerstoff. Der Verbrauch einer Nacht wird in 3 Stunden erzeugt. Die ganze Gasquantität, welche in 12 Stunden von 8 Brennern verbraucht wird, beträgt 560 Cubikfuss, nämlich 248 Cubikfuss Sauerstoff und 312 Cubikfuss Wasserstoff. (*Journ. für Gasbeleuchtung.*) *B.*

Vorschriften der Ingredienzien zu schönen bengalischen Flammen.

Bei der Bereitung der Mischung derselben ist hauptsächlich nach G. Thenius Folgendes zu berücksichtigen: 1) Reinheit der Chemikalien; 2) Trockenheit derselben; 3) möglichst feines Pulvern derselben und 4) Durchschlagen der Pulver durch ein Haarsieb.

No. 1. Mischung zu weisser bengalischer Flamme.

Schwefelantimon	45	Grm.
Gewaschene Schwefelblumen	15	„
Kalisalpeter	90	„
Stearin	15	„

Das Stearin wird entweder auf einem Reibeisen gerieben oder mit dem Messer geschabt und alsdann mit etwas Salpeterpulver zu möglichst feinem Pulver gerieben; man mischt hierauf die übrigen Pulver zu und schlägt das Gemisch nochmals durch ein Sieb ab.

No. 2. Mischung zur rothen Flamme.

Salpetersaurer Strontian	195	Grm.
Chlorsaures Kali............	45	„
Gewaschene Schwefelblumen	45	„
Holzkohlenpulver	7,5	„
Stearin	22,5	„

No. 3. Mischung zu grüner Flamme.

Salpetersaurer Baryt	150,0	Grm.
Chlorsaures Kali............	75,0	„
Gewaschene Schwefelblumen	30,0	„
Holzkohlenpulver...........	3,75	„
Stearin...............	22,75	„

No. 4. Mischung zu gelber Flamme.

Salpetersaures Kali	120	Grm.
Gewaschene Schwefelblumen	30	„
Chlorsaures Kali............	45	„
Wasserfreies kohlens. Natron	37,5	„
Kohlenpulver...............	2,0	„
Stearin	22,5	„

No. 5. Mischung zu blauer Flamme.

Chlorsaures Kali	67,5	Grm.
Salpetersaures Kali	22,5	„
Gewaschene Schwefelblumen	34,5	„
Kupferoxyd................	22,5	„

Dieser Mischung darf kein Stearin zugesetzt werden.
(*Würzb. gem. Wochenschrift.*) *B.*

Das Pyropapier (Düppelpapier)

ist im Aeussern dem Pergamentpapier sehr ähnlich, besitzt dieselbe Zähigkeit, verliert, in Wasser eingeweicht, nicht seinen Zusammenhang und schmiegt sich, über ein Gefäss gespannt und festgebunden, eben so jeder Form, auch nach dem Trocknen, dicht an wie jenes. Den Säuren widersteht es noch mehr als gewöhnliches Pergamentpapier, mit glühender Kohle oder einer Flamme in Berührung gebracht, verpufft es unter glänzender Feuererscheinung und löst sich in einem Gemisch von Alkohol und Aether zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die sich vom Collodium nicht unterscheiden lässt. Die Bereitung des Pyropapiers weicht von der der Schiess-

baumwolle insofern ab, als man nicht so ganz concentrirte Säuren anwenden darf, weil sonst das ungeleimte Papier zuerst von der Schwefelsäure pergamentisirt wird und dann die Nitrirung unvollständig ausfällt. Das Papier wird jetzt auch mit verschiedenen Salzlösungen getränkt, welche die Flamme beim Verpuffen roth, blau und grün färben. Um eine rothe Farbe zu erhalten, wird das Pyropapier mit einer wässerigen Auflösung von salpetersaurem Strontian imprägnirt; für grün braucht man eine Lösung von chlorsaurem Baryt; für blau eine Lösung von Kupferchlorid und chlorsaurem Kali. (*Deutsche Ind. Ztg. 1865.*) *B.*

Ueber Erkennung einer Asche, als von Papiergeld herrührend.

Herrn C. Lesimple in Cöln wurde vor einiger Zeit von einer dortigen Behörde eine Asche, anscheinend von verkohltem Papier herrührend, vorgezeigt und dabei angefragt, ob es sich wohl entscheiden liesse, dass die verkohlten Reste von Papiergeld, resp. von Banknoten, herrührten. Wollte man, wie es nahe lag, die Bestandtheile der Asche des fraglichen Papiers mit derjenigen von wirklichen Banknoten einer Vergleichung unterziehen, so würde man bei einer Verschiedenheit damit mit einiger Wahrscheinlichkeit auf ein negatives Resultat schliessen, das heisst annehmen können, dass das verbrannte Papier kein Banknotenpapier gewesen sei, aber nicht bei übereinstimmender Zusammensetzung das Gegentheil annehmen dürfen. Es gelingt indessen auch in einem positiven Falle, auf eine sehr einfache und sichere Weise der gestellten Aufgabe Rechnung zu tragen, wenn nämlich, wie im vorliegenden Falle, die kohlige Asche noch einigermaassen zusammenhängend ist. Glüht man dann einige Stückchen in einem Platintiegel bis zum Weissbrennen, so wird man beim nachherigen Beobachten unter einer Loupe oder schon mit unbewaffnetem Auge den Druck und Unterdruck deutlich auf dessen Herkunft entziffern können. Ein Porcellantiegel darf dazu aber nicht verwendet werden. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 175.*) *B.*

Harzleim für Papierfabrikation.

300 Pfd. Harz werden mit 440 Pfd. Wasser so lange in einem kupfernen Kessel im Kochen erhalten, bis das Harz geschmolzen ist, worauf eine Lösung von 45 Pfd. krystallisirter Soda hinzugesetzt wird. Dann setzt man noch so lange eine Lösung von Soda hinzu, bis das Harz vollständig mit dem Natron sich verbunden hat, was man an der Gleichartigkeit der Masse erkennt. Aus 300 Pfd. Harz und 65 bis 90 Pfd. Soda erhält man 550 bis 600 Pfund Harzleim.

Planche giebt folgende Vorschrift: 32 Pfd. calcinirte Soda von 80 Proc. oder 70 Pfd. krystallisirte Soda werden in 420 Pfd. Wasser gelöst, sodann die Lösung mittelst 16 Pfd. Kalk, welcher vor dem Zusatz gelöscht wird, ätzend gemacht. Nach Klärung der Lösung bringt man sie in einen kupfernen Kessel, und kocht darin so lange 300 Pfd. Harz, bis die Auflösung desselben vollendet ist. Nach dieser Methode besitzt die Harzseife die Consistenz einer etwas festen schwarzen Schmierseife und muss daher vor dem Gebrauche immer aufgelöst werden.

Eine Vorschrift zur Darstellung eines flüssigen Harzleims ist folgende: 10 Pfd. krystallisirte Soda in 108 Pfd. Wasser gelöst, wird so lange im Kochen erhalten, bis die hinzugesetzten 30 Pfd. feingestossenes Harz vollständig aufgelöst sind. In einer bedeutenden österreichischen Papierfabrik wird der Harzleim auf folgende Art dargestellt: Auf je 1 Pfd. weisses Pech nimmt man 1 Pfd. Natronlauge von 10° B. und giebt auf je 1 Pfd. des Gemenges 10 Pfd. Wasser. Das Kochen wird bis zur vollständigen Auflösung des Harzes fortgesetzt. Die Harzseife wird nie allein, immer nur in Verbindung mit Stärkemehl und Alaun angewendet. Auf eine holländer Leere nimmt man gewöhnlich eine Harzleimlösung, der 6 Pfd. Harz entsprechen; dazu kommen 4 Pfd. Stärke und 5 Pfd. Alaun in Lösung. (*Wiener Ind.- u. Gew.-Ztg.*)

B.

Borax, Glycerin und Quillayrinde zur Wäschereinigung.

In neuerer Zeit ist eine Substanz zum Waschen der Weisswäsche empfohlen worden, welche alle Beachtung verdient und der vielgebrauchten Soda vorzuziehen ist. Es ist dieselbe der Borax. Für grobe Weisswäsche angewendet, ist er jedoch nicht wirksam genug und auch

zu theuer, aber für feine Weisswäsche vorzüglich, besonders weil er die Wäsche nicht gelb macht, wie die Soda. 1 Pfd. Borax wird in circa 150 Pfd. ($37\frac{1}{2}$ Maass) heissem Regenwasser gelöst und in der warmen Lösung die Wäsche 5 bis 10 Stunden eingeweicht, dann Stück für Stück mit der Hand und Seifenwasser durchwaschen. Die Wirkung des Borax besteht darin, fettige und harzähnliche Substanzen, die von der Soda kaum angegriffen werden, zu lösen, im Uebrigen aber wie Soda zu wirken, ohne dabei auf die Zeugfaser im Geringsten einen schädlichen Einfluss auszuüben. Die Wirkung des Borax ist überraschend und veranlasst eine bedeutende Ersparniss an Seife und Handarbeit. Für die Wäsche gefärbter baumwollener, wollener und seidener Stoffe hat die neuere Zeit auch zwei Reinigungssubstanzen aufgefunden, welche ein vorzügliches Resultat liefern und weder das Gewebe noch die Farbe alteriren. Die beiden Reinigungssubstanzen sind das Glycerin und die Quillayrinde. Das Glycerin eignet sich nur für staubschmutzige Gewebe, besonders solche mit sehr zarten und empfindlichen Farben, die Quillayrinde aber, wegen ihres Reichthums an Seifenstoff, für schweissige, fett- und harzschmutzige Gewebe, besonders aber auch für alle Seiden-, Wollen- und Perlenstickerei.

Bei Anwendung des Glycerins tränkt man das Gewebe unter Drücken mit demselben, lässt es mehrere Stunden stehen und wäscht es dann mit weichem Wasser aus.

Quillay- oder Quillayarinde oder südamerikanische Seifenrinde, die Rinde von *Quillaja saponaria Mol.*, enthält dreimal mehr Seifenstoff, als die bis jetzt angewendete Seifenwurzel. Sie ist deshalb auch dreimal kräftiger in ihrer reinigenden Wirkung als letztere, und bietet den Vortheil, dass die aus ihr durch Wasser ausgezogene Brühe wenig gefärbt ist. Diese Rinde wird zerstückelt, mit kaltem oder lauwarmen Wasser, ungefähr der 20fachen Menge, übergossen und 12 bis 16 Stunden unter zeitweisem Umrühren stehen gelassen. Mit der dann abgeseihten Brühe geschieht nun die Reinigung des Gewebes jeder Art oder der Stickerei.

Je nach Beschaffenheit des zu reinigenden Stoffes weicht man entweder bloss ein und spült dann mit Wasser aus, oder man weicht ein und reinigt dann mit Hülfe einer Bürste oder durch Reiben zwischen den Händen

und spült zuletzt mit reinem Wasser aus. (*Industrieblätter.*) *B.*

Ueber die sicherste und wirksamste Methode, Rostflecke aus weissen leinenen und baumwollenen Geweben zu entfernen.

Rostflecke, selbst alte, jahrelang in solchen Zeugen befindlich gewesene Flecke, lassen sich vollkommen und in kürzester Zeit dadurch entfernen, dass man die betreffenden Gewebe in eine auf circa 60° R. erhitzte, völlig gesättigte Lösung von saurem oxalsauren Kali eintaucht und gleichzeitig die Flecke, innerhalb der Salzsolution, mit feinem Zinnstaub (pulversirtem metallischen Zinn) oder mit geraspelten Zinnspänen bestreut; wie durch einen Zauber sieht man durch dieses Verfahren die aus Eisenoxyd bestehenden Flecke von dem Zeuge verschwinden und hat durchaus nicht zu befürchten, dass die Gewebe dadurch Schaden erleiden. (*Jahres-Ber. des phys. Ver. zu Frankf. a. M.*) *B.*

Weissfärben der Wolle.

Um die intensiv weiss gefärbte Wolle zu erhalten, welche jetzt aus England in den Handel kommt, empfiehlt Dullo als das beste Verfahren folgendes. Ungebleichte und ungebläute, etwas gelbliche Naturwolle wird mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) getränkt, die zur Zersetzung nöthige Menge doppelt-kohlensauren Natrons zugesetzt und gelinde erwärmt. Es tritt sehr bald Entwickelung von Kohlensäure ein, die von der Wollfaser ausgeht; die dadurch gebildete basisch kohlensaure Magnesia bleibt auf der Wollfaser sitzen und färbt sie weiss, während das doppelte kohlensaure Natron die Wolle nicht gelb macht. Die Wolle verliert durch die kohlensaure Magnesia nichts von ihrer Weichheit. Auf 100 Pfund Wolle sind 5 Pfund schwefelsaure Magnesia, in der hinreichenden Menge Wassers gelöst, und $3^1/_2$ Pfd. doppelt-kohlensaures Natron anzuwenden; man erwärmt auf 50° C., worauf der Niederschlag erfolgt, und lässt dann erkalten, wonach der grösste Theil des Niederschlages auf der Wolle haftet. (*Illustr. deutsche Gewbeztg. 1865.*) *B.*

Untersuchung eines englischen Siegellacks.

Von Herrn Director Karmarsch wurde dem Referenten kürzlich ein englisches Siegellack von ausgezeichnet schöner, hellrother Farbe und nicht tröpfelnd zur Untersuchung übergeben, um eine versuchsweise Nachahmung zu erstreben.

Ein Verhältniss von 5 Th. Schellack auf 1 Th. Terpenthin stellte sich als dasjenige heraus, welches dem englischen, ebenfalls ohne zu tropfen, am nächsten kam, der Procentgehalt von Zinnober = 25, wie im englischen Siegellacke, wurde beibehalten. Eine so schöne rothe Farbe wurde aber freilich nicht erhalten, da dem Referenten kein so schöner Zinnober zu Gebote stand. Zur Darstellung eines guten Siegellacks empfiehlt Referent demnach zu nehmen: 20 Th. Zinnober, 10 Th. venet. Terpenthin und 50 Th. Schellack in möglichst sorgfältiger Auswahl der Bestandtheile. (*Monatsbl. des Gew.-Ver. für das Königr. Hannover.*) *B.*

Tabakverbesserung nach Rabe.

Während die feinen Havannablätter nur 2 Proc. Nicotin enthalten, ist der deutsche Landtabak daran viel reicher, da er 7 bis 9 Proc. desselben enthalten soll. Da sich nun das Nicotin durch längeres Lagern verringert und sich durch eine Fermentation in Nicotianin umsetzt, Rabe aber annimmt, dass dieses der eigentliche Träger des Tabakaromas sei, so schlägt derselbe vor, den deutschen Landtabak durch Auslaugen vom Nicotin bis auf 2 Proc. zu befreien, die ausgelaugten, getrockneten Blätter aber mit einer alkoholischen Lösung von Nicotianin zu tränken, indem man sie damit einige Tage in Berührung lässt. Das Nicotianin soll man sich bereiten durch Destillation frischer Tabaksblätter mit Wasser, und zwar scheidet das Destillat beim Stehen weisse blättrige Krystalle desselben ab. Diese müssen in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie sich ähnlich dem Campher verflüchtigen. Destillirt man Nicotianin mit Kalilauge, so erhält man Nicotin. Nach Rabe geben die dunkelsten Landtabakblätter und der sogenannte „Geiz" des Tabaks die meiste Ausbeute an Nicotianin. (*Hamb. Gewerbeblatt.*) *Bkb.*

Ueber die Constitution der Materie.

Graham stellt eine Hypothese auf, nach welcher alle materiellen Atome identisch sind und sich nur von einander unterscheiden durch Einzelbewegungen, welche ihnen durch einen Urtrieb zugetheilt sind. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber den Einfluss von Ebbe und Fluth auf die Rotation der Erde und die mittlere Bewegung des Mondes.

Mayer bemerkt, dass die Reibung der Wellen der Gezeiten gegen die Oberfläche der Erde die tägliche Rotation verlangsame, indem Wärme entwickelt werde. James Croll studirte den Einfluss der Ebbe und Fluth, indem er sein Augenmerk auf die Bewegung der Erde und des Mondes um ihren Schwerpunct richtete, und kommt zu dem Schlusse, dass die Sonnengezeiten die mittlere Bewegung des Mondes um die Erde beschleunigen müssen. (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ueber durch die Cohäsion hervorgebrachte Flüssigkeitsfiguren.

Tomlinson untersuchte die Erscheinungen, welche auftreten, wenn man einen Tropfen einer Flüssigkeit auf die Oberfläche einer weniger dichten Flüssigkeit bringt und eindringen lässt. Er hat so eine Reihe von Figuren erhalten, welche ihm charakteristisch erscheinen zur Erkennung von Flüssigkeiten. (*Ann. de Chim. et de Phys. — Vergl. Arch. der Pharm. Bd. 122. S. 160.*)

Dr. Reich.

Ueber die Bewegung der Eugensäure auf der Oberfläche des Wassers.

Die Ursache der Bewegung muss man nach Tomlinson in der Verflüchtigung der Substanz suchen, was auch bei dem Campher der Fall ist, der dieselbe Erscheinung darbietet *). (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

*) Man erklärt dieselbe auch aus der gleichzeitigen Anziehung der ebenen Fläche des Wassers zum Campher.

Ueber das Gewicht eines Flüssigkeitstropfens, der sich unter verschiedenen Umständen bildete; von Tate.

Die über diesen Gegenstand constatirten Thatsachen sind:

1) Das Gewicht eines Tropfens, der sich an dem Ende einer engen Röhre bildete, ist proportional dem Durchmesser der Röhre.

2) Das Gewicht eines Tropfens, der sich an dem Ende eines vollen Cylinders bildete, kann repräsentirt sein durch die Summe einer constanten Grösse und einer dem Durchmesser des Cylinders proportionalen.

3) Das Gewicht eines Tropfens einer bestimmten Flüssigkeit wird bei sonst gleichen Verhältnissen durch Temperaturerhöhung vermindert.

4) Es wird durch in Lösung befindliche Stoffe modificirt.

5) Es ist unabhängig von der Natur des festen Körpers, auf welchem die Tropfen sich bilden, vorausgesetzt, dass derselbe durch die Flüssigkeit benetzt ist.

Diese verschiedenen Umstände können von Einfluss sein bei gewissen analytischen Methoden und auch bei wirksamen Medicamenten, die man gewöhnlich tropfenweise verordnet. (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ein neues Quecksilber-Barometer, von John Hicks.

Eine Quecksilbersäule wird durch atmosphärischen Druck in einer Glasröhre festgehalten, die aus zwei Theilen mit verschiedenem Durchmesser besteht; mit der Aenderung des Druckes ändert sich ebenso die Höhe der Säule; wegen des constant bleibenden Volumens muss die Säule sich aber gänzlich verändern und schwache Variationen des atmosphärischen Druckes werden durch beträchtliche Deplacirungen angezeigt. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Untersuchungen über das Vacuum.

Der Apparat, dessen sich H. Sprengel zur Herstellung eines leeren Raumes bedient, besteht aus einer $2^1/_2 - 2^3/_4$ Millim. weiten Glasröhre, die länger als ein Barometer, oben einen Glastrichter trägt und unten durch einen durchbohrten Kork in ein Fläschchen mündet, welches ausserdem seitlich eine Abflussöffnung besitzt. Am

oberen Ende der Röhre, dicht unter dem Trichter, befindet sich ein Hahn und unter demselben zweigt sich von der Röhre ein zweites Rohr in horizontaler Richtung ab, mit welchem man das zu evacuirende Gefäss verbindet. Nachdem dies geschehen, wird der Glastrichter mit Quecksilber gefüllt und der Hahn in der verticalen Hauptröhre geöffnet. Hierdurch fängt das Quecksilber an zu sinken, passirt die seitwärts nach dem luftleer zu machenden Raume abgehende Röhre, und man beobachtet nun, wie die ganze Röhre von dem Einmündungspuncte der seitlichen Röhre abwärts sich mit herabsinkenden Cylindern von Quecksilber füllt, die zwischen sich kleine Luftcylinder eingeschlossen haben. In dem oben erwähnten Fläschchen, in das die Röhre einmündet, angelangt, treten Luft und Quecksilber zu der seitlichen Oeffnung aus, letzteres kann durch ein untergesetztes Gefäss aufgefangen und auf den Trichter zurückgebracht werden. Sobald die Evacuirung fortschreitet, bemerkt man, dass die zwischen den einzelnen Tropfen befindlichen Luftcylinder immer kleiner und kleiner werden, bis endlich die ganze Röhre den Anblick einer ununterbrochenen Quecksilbersäule zeigt, die bei geschlossenem Hahne genau die Höhe einer Quecksilbersäule in einem Barometer zeigt. Mit diesem Instrumente ist man im Stande, binnen $^1/_2$ Stunde einen Raum von $^1/_2$ Liter Capacität luftleer zu machen.

Die Wirksamkeit dieses Apparats ist eine vorzügliche, es ist nicht schwierig, die Verdünnung bis zu $^1/_{1000000}$ zu bringen, das Höchste, was erreicht werden konnte, war $^1/_{1300000}$. Die Methode, nach der diese Bestimmung erreicht wurde, war einfach die Dumas'sche Bestimmung der Dampfdichte. Ein an beiden Seiten zu einer Capillarröhre ausgezogenes Gefäss wurde mittelst der einen Capillarröhre mit dem Apparate verbunden, von der anderen wurde ein Stück abgebrochen und die Röhre dann zugeschmolzen. Das abgebrochene Stück wurde sorgfältig aufgehoben. Nach dem Evacuiren schmilzt man die mit dem Apparate in Verbindung stehende Capillarröhre zu und bricht sie unter Quecksilber ab. Wäre der Apparat ganz luftleer gewesen, so hätte er vollkommen mit Quecksilber sich füllen müssen, indess war dies nicht der Fall, und es blieb eine äusserst kleine Luftblase in der zugeschmolzenen Capillarröhre wahrnehmbar. Man saugt nun in das zuerst abgebrochene Röhrchen einen Tropfen Quecksilber ein, der genau dieselbe Länge

wie die zurückgeblasene Luftblase besitzt, und bestimmt dann sowohl das Gewicht dieses Tröpfchens, als auch das Gewicht des in den Recipienten eingedrungenen Quecksilbers. Beide Gewichte müssen natürlich in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie das Gewicht der zurückgebliebenen Luft zu dem der Luft vor der Evacuirung, und auf diese Weise gelangte Sprengel zu den oben erwähnten Resultaten.

Die feinste Reaction für die Gegenwart von Gasen ist die Abwesenheit einer elektrischen Entladung in einem unvollkommenen Vacuum. Sprengel konnte stets eine schwache Entladung beobachten, die er jedoch Quecksilberdämpfen zuschreibt, letztere durch Abkühlung oder fein zertheiltes Gold oder Holzkohle zu entfernen, gelang jedoch nicht. Sprengel wird seine Versuche mit verbessertem Material fortsetzen und hofft namentlich durch Verbesserung der luftdichten Verbände zu einem in unserem Sinne vollkommen luftleeren Raume gelangen zu können. (*Chem. Soc. Journ. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 24.*) *B.*

Neue Methode, um das specifische Gewicht der festen Körper zu bestimmen.

J. Persoz sichert sich in Voraus das Prioritätsrecht seiner Methode, die derselbe als bisher nicht angewandt erklärt. Derselbe will nämlich zur Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper sich der Luft in der Art bedienen, dass er in einer gemessenen Menge Luft den Körper wägt und die zurückbleibende Luft einer Messung in einem graduirten Gefässe unterwirft, indem man dieselbe durch Wasser verdrängt. Nehmen wir demnach mit demselben P als den zu wägenden Körper, V als die bekannte Menge der Luft und das gefundene Volumen v, so giebt dies, abgezogen von der ganzen Menge der angewandten Luft, das Volumen des Körpers und

$$D = \frac{P}{V - v}.$$

(*Compt. rend. Fevr. 1865. T. 70. p. 405. — Dingl. Journ. 1865. Heft 6. S. 446.*) *Bkb.*

Neue Methode, die specifische Wärme der Gase unter constantem Volumen zu bestimmen; von Akin.

Man bringt das Gas in ein festes, wenig leitendes

Gefäss, welches eine Platinspirale enthält, und leitet einen elektrischen Strom hindurch, der das Gas bis zu dem Grade erhitzt, dass seine elastische Kraft genügt, das Gefäss zu zersprengen. Akin glaubt, dass diese Methode, exacter als die alten, dazu dienen könnte, die specifische Wärme der Gase unter constantem Volumen zu bestimmen. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die Natur der wärmeerzeugenden Schwingungen.

James Croll nimmt an, dass die wärmeerzeugenden Schwingungen nicht darin bestehen, dass die Atome ihre Gleichgewichtsstellungen nach allen Seiten hin verlassen, sondern abwechselnd in einer Reihe von Contractionen und Dilatationen derselben Atome. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die Ursache der durch Tension fester Körper hervorgebrachten Abkühlung.

James Croll erklärt dieses Phänomen dadurch, dass die Tension einem Theile der Cohäsionskraft das Gleichgewicht halte, dass in Folge davon die Eigenwärme des festen Körpers fähig wird, ihn auszudehnen und sich selbst theilweise dabei verbraucht. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die strahlende Wärme.

Tyndall untersuchte die Wärme-Absorption, welche glühendes Platin bei 12 verschiedenen Flüssigkeiten und deren Dämpfen hervorbrachte. In beiden Fällen war die Absorption der Wärme eine gleiche, es scheint diese also mehr von der Natur der Moleküle als von deren Aggregatzustande bedingt zu sein. — Die Wärmestrahlung einer Wasserstoffflamme wird durch eine Wasserschicht von einigen Millimetern durchaus festgehalten; die Wärmestrahlung einer Kohlenoxydgasflamme wird von Kohlensäure in grosser Menge absorbirt. — Diese beiden Versuche führen zu einem allgemeinen Schlusse. Die Absorption wird zu einer Uebertragung der Vibration, die Uebertragung steht in einem engen Zusammenhange mit der Gleichzeitigkeit der Vibrationen; man sieht, dass

die Atome des Wassers und die der glühenden Wasserdämpfe gleichzeitige Vibrationen haben, und dass es dasselbe ist bei den Atomen der Kohlensäure in gewöhnlicher Temperatur und in der Weissgluth. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber das Klima der Erde zur paläozoen Zeit.

Sterry Hunt erkennt Tyndall die Priorität der Hypothese zu, nach welcher die hohe Temperatur der paläozoen Periode aus der grossen Absorptionskraft einer an Kohlensäure reichen Atmosphäre erklärt wird. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die physikalische Ursache der Eiszeit.

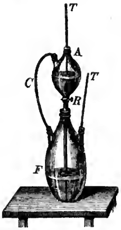
Frankland sucht darzuthun, dass eine höhere Temperatur des Oceans genügt, um die ungeheure Ausdehnung zu erklären, welche bisweilen die Gletscher zeigten. Diese höhere Temperatur leitet er aus der Eigenwärme der Erde ab. (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Untersuchungen über Temperaturänderungen, welche durch Mischen verschiedenartiger Flüssigkeiten entstehen; von Bussy und Buignet.

Die Versuche wurden mit einfachen, homogenen, von fremden beigemischten oder gelösten Substanzen freien Flüssigkeiten angestellt. Man weiss, dass eine Temperaturänderung eintritt, wenn man z. B. eine Lösung, besonders von Salzen, in Wasser mit andern Flüssigkeiten, selbst mit reinem Wasser mischt; die Untersuchungen von Persoz haben gezeigt, dass gewisse Salzlösungen, z. B. Kalisalpeter und Kochsalz, in verhältnissmässiger Concentration beim Verdünnen mit Wasser eine Temperaturerniedrigung zeigen, während bei Chlorcalcium unter denselben Bedingungen das Gegentheil statt findet. Bussy und Buignet wählten zu ihren Versuchen Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpenthinöl, Flüssigkeiten, die alle leicht in reinem Zustande erhalten und mit einander in allen Verhältnissen gemischt werden können, ohne dass eine energische Reaction eintritt.

Da die genannten Flüssigkeiten zum Theil sehr flüchtig sind, so wurde, um Fehlerquellen durch Verflüchtigung beim Mischen zu verhüten, mit dem nachstehenden Apparate experimentirt.



Auf der Flasche *F* von dünnem Glase ist eine Allonge *A* befestigt, letztere mit langer Spitze, die durch einen sehr gut gearbeiteten Hahn *R* geschlossen ist, beide Gefässe sind durch den Kautschukschlauch *C* verbunden. Die eine der beiden Flüssigkeiten bringt man nach *A*, die andere nach *F*; die Temperaturen beider Gefässe werden durch zwei sehr empfindliche und gleich gearbeitete Thermometer *T* angezeigt. Sind die Temperaturen gleich, so öffnet man *R* und befördert die Mischung durch leichtes Schütteln des Apparates; die Beobachtung des Thermometers in *F* ergiebt die Temperaturänderung.

Von Bedeutung ist die Anfangstemperatur beider Flüssigkeiten im Augenblicke der Mischung. Mischt man bei + 14° C. gleiche Gewichtstheile Blausäure mit Wasser, so tritt eine Temperaturerniedrigung von 9,75° C. ein, sie ist jedoch nur 6,40° C., wenn die Flüssigkeiten von 0° C. gemischt werden; — gleiche Volumina Schwefelkohlenstoff und Alkohol bei 21,90° C. gemischt, geben 5,60° C. Temperaturerniedrigung, bei 0° C. gemischt nur 3° C; — bei dem Vermischen von 1 Aeq. Essigsäure mit 2 Aeq. Wasser trat eine Temperaturerniedrigung von 2,5° C. ein, weiteres Fallen der Quecksilbersäule konnte durch diese beiden Flüssigkeiten nicht erhalten werden.

In Bezug auf die Volumveränderungen hat sich herausgestellt, dass bei dem Mischen von Alkohol und Aether immer eine Verminderung des Volumens statt findet, und zwar erhält man das Maximum der Contraction wie auch das Maximum der Kälte durch $1^1/_2$ Acq. Aether auf 1 Aeq. Alkohol. Erstere beträgt nicht ganz $^1/_{100}$ des theoretisch anzunehmenden Gesammtvolums.

Durch Mischen von Chloroform und Alkohol kann bald Wärme, bald Kälte erzeugt werden, wie folgende Tabelle ergiebt:

Relative Verhältnisse		Grm.	Temperatur beim Beginn des Versuches °C.	Temperatur der Mischung °C.	Temperaturänderung. °C.
6 Aeq. 1 „	Chloroform... Alkohol......	94,01 5,99	20,01	17,50	−2,51
5 „ 1 „	Chloroform... Alkohol......	92,84 7,16	20,00	17,40	−2,60
4 „ 1 „	Chloroform... Alkohol......	91,20 8,80	20,00	17,60	−2,40
3 „ 1 „	Chloroform... Alkohol......	88,61 11,39	20,00	17,80	−2,20
2 „ 1 „	Chloroform... Alkohol......	83,84 16,16	19,60	18,70	−0,90
1¹/₃ „ 1 „	Chloroform... Alkohol......	77,56 22,44	19,80	19,80	0,00
1 „ 1 „	Chloroform... Alkohol......	72,17 27,83	20,10	21,80	+1,70
1 „ 2 „	Chloroform... Alkohol......	56,46 43,54	19,40	23,50	+4,10
1 „ 3 „	Chloroform... Alkohol......	46,36 53,64	18,45	23,00	+4,55
1 „ 4 „	Chloroform... Alkohol......	39,33 60,67	18,85	23,50	+4,65
1 „ 5 „	Chloroform... Alkohol......	34,15 65,85	18,50	23,00	+4,50
1 „ 6 „	Chloroform... Alkohol......	30,18 69,82	20,40	24,60	+4,20.

Die Lücken der Arbeit über die Diffusion der Flüssigkeiten und der daraus folgenden thermometrischen Effecte auszufüllen behalten die Verfasser sich vor; die Schlussfolgerungen der vorliegenden Arbeit sind:

1) Wenn man zwei Flüssigkeiten, die sich in jedem Verhältnisse mischen lassen, zusammenbringt, so beobachtet man im Augenblicke des Vermischens bald ein Steigen, bald ein Fallen der Temperatur.

2) Diese Wirkung ist stets das Resultat zweier gleichzeitig wirkenden Ursachen: der *Affinität*, die unter den heterogenen Molecülen statt findet und *Wärme* hervorbringt; der *Diffusion*, welche in der Bewegung besteht, zu welcher die homogenen Molecüle gezwungen sind, um sich in der ganzen Masse zu vertheilen, wodurch *Kälte* entsteht.

3) Beim Vermischen zweier Flüssigkeiten von *schwacher Affinität* prädominiren die Effecte der *Diffusion*: die Temperatur wird *niedriger*.

4) Die Temperaturänderungen variiren nicht allein nach der *Natur* der Flüssigkeiten, sondern auch bei derselben Mischung nach den *relativen Verhältnissen*.

5) Der Effect der relativen Verhältnisse kann so weit gehen, dass bei dem Vermischen derselben Flüssigkeiten bald Kälte, bald Wärme entsteht, wie die oben stehende Tabelle zeigt.

6) Die Anfangstemperatur beider Flüssigkeiten übt einen sehr merklichen Einfluss auf die thermometrischen Erscheinungen aus: bei je höherer Temperatur experimentirt wird, um so merklicher ist die Abnahme der Wärme.

7) Zugleich mit der Aenderung der Temperatur erfahren die Flüssigkeiten auch eine Volumveränderung, bald ist es Dilatation, wie bei dem Mischen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, bald Contraction, wie bei Alkohol und Aether.

8) Zwischen Volum- und Temperaturänderung besteht kein deutlicher Zusammenhang, indem Contraction sowohl bei Flüssigkeiten statt findet, die Wärme erzeugen, als auch bei solchen, welche Kälte hervorbringen. (*Ann. de Chim. et de Phys. Janv. 1865.*) *Dr. Reich.*

Ueber die elektrischen Eigenschaften des Pyroxylins;

von Silliman jun.

Pyroxylin in seinen verschiedenen Gestalten scheint unter allen bekannten Stoffen derjenige zu sein, welcher am meisten zur negativen Elektricität disponirt ist. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber das elektrische Tourniquet.

Tomlinson adoptirt die heute allgemein angenommene Theorie, nach welcher die Bewegung des Tourniquets aus der Repulsion resultirt, welche zwischen der elektrisirten Luft und dem beweglichen Apparate statt findet. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die elektrischen Verhältnisse der in geschmolzene Substanzen getauchten Metalle.

Gore beobachtete die elektrischen Ströme, welche entstehen, wenn man zwei differente Metalle in verschiedene, durch Schmelzen leitend gemachte Substanzen taucht. Er giebt zu, dass diese Versuche durch manche nicht erklärte Einflüsse beeinträchtigt werden; er findet, dass in einer geschmolzenen Mischung von Kalk, Soda und

Kiesel die Kohle im Verhältnisse zum Nickel positiv wird und hofft, dass durch Erweiterung dieser Versuche eine Combination gefunden werden kann, in welcher die Kohle positiv ist, und welche als elektrische Kette angewendet werden könnte. (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ueber die Reduction der Metalloxyde durch den elektrischen Strom.

Wenn man die zwischen zwei Körpern bestehende elektrische Spannung künstlich vermehrt, so erhält man Resultate, die durch chemische Verwandtschaft allein nicht erzielt werden. Eine Batterie zur Erregung des Stromes ist dabei nicht immer nöthig. Dullo hat diesen Weg eingeschlagen, um schöne grüne Farben aus Chromoxydverbindungen zum Ersatz für die Arsenikfarben darzustellen, ferner um die Thonerde im feinzertheilten, nicht gelatinösen Zustande auszuscheiden, wobei dieselbe zum Theil zu Aluminium reducirt wurde. Wie diese soll man beinahe alle übrigen Metalloxyde reduciren können. Als Beispiel bezeichnet derselbe, dass man reines Molybdänoxydul resp. metallisches Molybdän erhält, wenn man Molybdänsäure in Salzsäure löst, Stücke Zink, um welche man Platin- oder Kupferblech wickelt, hineinthut und in völliger Ruhe mässig erwärmt. Die Einwirkung geht von selbst ununterbrochen weiter. Dullo glaubt, dass dieser Weg zur Reduction von Metalloxyden in der Farbenfabrikation Bedeutung erlangen könne, ebenso um lichtempfindliche Präparate für die Photographie zu erzeugen, weil viele Metalloxyde, durch den elektrischen Strom reducirt, nur des Lichtes bedürfen, um Sauerstoff aufzunehmen und so Farben zu geben.

Die praktische Ausführung im Grossen geschieht am besten, indem man die zu reducirenden Metalloxyde in einen blanken kupfernen Kessel thut, Zinkstangen hineinstellt und erwärmt. Auch in alkalischen Flüssigkeiten kann man auf diese Weise Reductionen bewirken, doch wendet man dabei besser einen Zinkkessel an und stellt Kupferstangen hinein, denn in diesem Falle ist das Kupfer elektropositiv und das gelöste Zink schlägt sich metallisch auf dem Kupfer nieder, wogegen bei Anwendung eines kupfernen Kessels derselbe sich bald mit Zink überziehen und der Strom aufgehoben werden würde. Die Kupferstangen kann man aber jederzeit wieder her-

ausnehmen und mit Salzsäure reinigen. (*Deutsche illustr. Gewbeztg. — Polyt. Journ. Dec. 1864. S. 1655.*) *Bkb.*

Constante galvanische Batterie.

Arthur Reynolds beschreibt in den *Chem. News* zur Darstellung von Magnesium und auch für andere Zwecke eine sehr billig arbeitende constante Batterie folgendermaassen: Man lässt sich aus der sogen. Gaskohle Gefässe von beliebiger Grösse fertigen, giesst in dieselben eine Auflösung von Eisenchlorid und stellt statt Zink Eisenstäbe hinein. Da das als Eisenchlorür gelöste Eisen sich an der Luft in Eisenoxychlorid verwandelt, welches zu Boden fällt, wenn es sehr basisch geworden ist, so bleibt die ergänzende Flüssigkeit immer dieselbe und man hat nur nöthig, ab und zu etwas Salzsäure hinzuzufügen. Um Magnesium aus Seewasser darzustellen, wird dasselbe abgedampft, das Chlornatrium und der schwefelsaure Kalk durch Krystallisation entfernt, die Mutterlauge zur Trockne gebracht, geschmolzen und die schmelzende Masse durch die oben beschriebene Batterie zersetzt, wobei sich metallisches Magnesium ausscheidet. (*Illustr. Gewbeztg. — Polyt. Centrbl. 1865. Lief. 5. S. 618.*) *Bkb.*

Die Telegraphendrähte als Wetteranzeiger.

Jedem Telegraphisten ist es wohl bekannt, dass in den Leitungsdrähten häufig ohne Einwirkung der Batterie unregelmässige Ströme vorkommen. Der italienische Physiker und Astronom P. Sechi will nun durch langdauernde Untersuchungen gefunden haben, dass, sobald diese sogenannten Erdströme besonders stark und unregelmässig eintreten, schlechtes stürmisches Wetter zu erwarten sei. Es wäre dies für die Meteorologie eine sehr wichtige Entdeckung. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 176.*) *B.*

Elektrisirmaschine mit Schwefelscheiben; von Richter.

Ch. St. Claire-Deville hat gefunden, dass der Schwefel durch öfteres Schmelzen und plötzliches Erkalten sich in rothen Schwefel verwandelt. Der Verfasser hat nun bemerkt, dass solchergestalt behandelter krystallisirter Schwefel ausgegossen eine Art Härtung annimmt und zu behalten scheint und konnte derselbe

davon Platten oder Scheiben von 2 bis 3 Centim. Dicke und mehr als 1 Meter Durchmesser herstellen. Diese besitzen eine gewisse Zähigkeit und sind zerbrechlicher als Glas. Da dieselben weder kostspielig noch hygroskopisch sind, so könnten sie mit Vortheil zur Construction von Elektrisirmaschinen angewendet werden. Es sind derartig construirte Maschinen seit länger als einem Jahre in regelmässiger Thätigkeit. (*Compt. rend. Tom. 50. p. 240. — Dingl. Journ. Bd. 167. H. 3. S. 241.*) *Bkb.*

Elektromagnete mit nicht isolirten Drahtwindungen.

Man glaubte bisher, dass die durch den Draht gebildeten Spiralen nothwendig von einander isolirt werden müssten und überspann dieselben deshalb mit Seide oder Baumwolle oder umgab sie mit einem isolirenden Firniss. Nun hat Carlier Elektromagnete mit Spiralen, welche aus ganz nacktem Kupferdraht, ohne irgend eine isolirende Substanz, gebildet waren, construirt und gefunden, dass der Strom nicht nur vollkommen durch die ganze Länge des Drahtes ging, sondern dass auch die Wirkung des Stromes um so besser benutzt wird, je besser der Draht abgebeizt ist. Das wichtigste Resultat ist, dass die mit entblössten Drähten construirten Elektromagnete viel kräftiger sind, als die mit isolirten Drähten hergestellten.

Du Maurel hat sich nun durch wiederholte Versuche überzeugt, dass die Elektromagnete mit entblössten Drähten bei gleicher Drahtstärke und gleicher Anzahl der Windungen zwei- bis dreimal kräftiger sind als die andern, und durch diese Entdeckung wird die Darstellung kräftiger Elektromagnete wesentlich erleichtert und billiger gemacht. (*Armengaud's Genie industr. Mars 1865. p. 163. — Dingl. Journ. Bd. 167. H. 2. S. 164.*) *Bkb.*

Ueber das elektrochemische Zuspitzen von Metalldrähten; von H. Cauderay.

Lässt man einen mit dem negativen Pol eines Bunsen'schen Elementes verbundenen Leitungsdraht durch den Boden einer Glasröhre oder eines Glasgefässes gehen, worin eine angesäuerte Flüssigkeit enthalten ist, während ein anderer mit dem positiven Pole verbundener Draht in die obere Oeffnung der Röhre eintritt und so in die

Flüssigkeit eintaucht, dass er mit seinem freien Ende der negativen Elektrode möglichst genähert wird, ohne dieselbe zu berühren, so wird die Kette durch die Flüssigkeit geschlossen und am Boden des Gefässes beginnt sich um die negative Elektrode herum ein Absatz zu bilden, während dagegen das Volumen der positiven Elektrode sich vermindert, und zwar sofern der Strom einigermaassen stark ist, in solchem Grade, dass nach einiger Zeit das Ende dieses (oberen) Drahtes eine mehr oder minder spitze kegelförmige Gestalt annimmt, welche den vermittelst der Schleifsteine erhaltenen Spitzen vollkommen gleicht. Demnach besteht der zum elektrochemischen Zuspitzen von Metalldrähten (d. h. zur Anfertigung von Nadeln) dienende Apparat aus einem Bunsenschen Elemente mit poröser Scheidewand und aus einem am unteren Ende so geschlossenen Glasrohre oder sonstigen Glasgefässe, dass nur der den Strom leitende Draht in dasselbe eintreten kann. Das Rohr oder Gefäss muss eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol in Wasser oder mit Wasser verdünnter Salpetersäure enthalten. Die negative Elektrode taucht am unteren, die positive am oberen Theile in das Bad und die der Operation zu unterwerfenden Gegenstände müssen mit der letztern Elektrode verbunden werden. Das elektrochemische Zuspitzen lässt sich im Allgemeinen bei allen Metallen ausführen, jedoch gelingt es leichter mit Zink-, Kupfer- und Messingdraht, als mit Eisen und Stahl, welche letztere in Folge der Wirkung des Stromes die als „Passivität" bekannte Eigenschaft annehmen. Die Spitzen, welche man nach Belieben schlanker oder kürzer darstellen kann, sind meistens gut geformt und fallen um so regelmässiger aus, je vollkommener gerade der Draht war, und ihr Ende ist zuweilen so fein und spitz, dass es sich kaum ohne Loupe wahrnehmen lässt.

Dies ist das wesentlich Interessante des Aufsatzes. Der Verf. verheisst der Methode eine grosse Zukunft, indem er nach derselben im Stande zu sein glaubt, 5- bis 600,000 Stecknadeln in einer Stunde zuzuspitzen. (*Bullet. de la Soc. vaudaise des sciences natur. No. 52. — Polyt. Centrbl. 1865. Lief. 11. S. 726.*) *Bkb.*

Elektrische Fische.

Bis jetzt kennt man folgende elektrische Fische:

1) Aus der 7. Familie der Stachelflosser, der makrelenartigen Fische (*Scomberoides*), den Degenfisch (*Trichiurus*) im atlantischen Ocean;

2) aus der 2. Familie der Bauchflosser, der Hechte, den Murmelfisch (*Mormyrus*) im Nil;

3) aus der 3. Familie der Bauchflosser, der Welse, den Zitterwels (*Malapterurus*) im Nil;

4) aus der Abtheilung der Fusslosen oder Aalartigen den Zitteraal (*Gymnotus*) in Flüssen und Seen Südamerikas;

5) aus der Familie der Buschkiemer (*Lophobranchii*) den Stachelbauch (*Tetraodon*) in Ostindien;

6) aus der Familie der Rochen (zu den Knorpelfischen gehörig) den schon vor Aristoteles bekannten Zitterrochen (*Torpedo Narce*) nebst einigen andern Arten, welche die Genera *Torpedo* und *Narcine* bilden.

Die Zitterrochen finden sich in fast allen Meeren.

Dr. Reich.

Ueber die Verbrennung durch unsichtbare Strahlen.

Bekanntlich ist die Wärme in dem Sonnenspectrum ungleich vertheilt, indem sie vom violetten Ende bis zum rothen stetig zunimmt. Die höchste Wärme wird aber erreicht in dem dunkeln Raume, der jenseits des Roths liegt und nicht leuchtet. Tyndall hat nun die Beobachtung gemacht, dass es sich mit dem Spectrum des elektrischen Lichtes ebenso verhalte, nur mit dem Unterschiede, dass die Wärme in dem dunkeln Raume jenseits des Roths noch grösser als beim Sonnenlichte ist. Er hat sich bemüht, die leuchtenden Strahlen des elektrischen Spectrums von den nicht leuchtenden vollständig zu trennen, und es ist ihm dies in folgender Weise gelungen. Das elektrische Licht wird auf einen kleinen versilberten Hohlspiegel geleitet, von welchem es in Form eines Kegels reflectirt wird. Schaltet man nun in diesen Kegel eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff ein, so werden sämmtliche leuchtende Strahlen absorbirt und die nicht leuchtenden Strahlen gehen allein durch und concentriren sich zu einem Focus. Bringt man in diesen Focus Papier, Holz, Zinkplättchen etc., so fangen sie sofort Feuer und verbrennen. Schliesst man aber bei diesem Versuche die atmosphärische Luft aus, indem man z. B. ein Stückchen Holzkohle oder Platinblech im luftleeren Raume den dunkeln Strahlen aussetzt, so wer-

den diese Substanzen sofort vollständig leuchtend. Es ist hiermit der augenscheinliche Beweis geliefert, dass Licht und Wärme identisch sind. (*Pharm. Journ. and Transact. II. Ser. July 1865.*) *Wp.*

Ueber die Spectren der Gase und der weissglühenden Dämpfe; von Plücker und Hittorff.

Lässt man durch eine Stickstoff enthaltende Capillarröhre unter einem Drucke von 40 bis 80 Millimeter die Entladung eines Ruhmkorff'schen Apparates gehen, so erhält man ein Spectrum von einer Reihe dunkler Streifen, welche die Entdecker das Spectrum erster Ordnung nennen. Schaltet man eine Leidner Flasche ein, so erhält man ein von dem vorigen durchaus verschiedenes Spectrum, glänzende schmale Streifen, welche das Spectrum zweiter Ordnung genannt werden. Das durch directe Entladung erhaltene Spectrum ist in Wirklichkeit die Aufeinanderlagerung der zwei Spectren, die von einander getrennt werden können, wenn man eine weitere Röhre anwendet. Die directe Entladung des Inductionsapparates giebt ein Spectrum, welches auf den weniger brechbaren Theil des Spectrums erster Ordnung beschränkt ist, den mehr brechbaren erhält man durch eine weite Röhre, indem man eine kleine Leidner Flasche in die Leitung einschaltet.

So kann der weissglühende Stickstoff drei durchaus verschiedene Spectren geben, die Dämpfe des Schwefels und Selens geben zwei, Wasserstoff drei unter den ähnlichen Umständen wie der Stickstoff. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber spectralanalytische Beobachtungen an Lösungen von Substanzen.

Die Spectralanalyse hat durch Stokes eine wesentliche Ausdehnung erfahren, indem derselbe durch Versuche dargethan hat, dass auch Substanzen, welche nicht flüchtig sind, die also bisher durch die Spectralanalyse nicht nachgewiesen werden konnten, auch in Auflösungen angewandt werden können. Stokes wendet dazu ein mit einem engen, am besten verstellbaren Spalte versehenes Blech an, welches an der einen Seite zwei rechtwinkelig zum Spalt stehende Gummibänder hat. Durch diese steckt er das Reagensglas mit der zu prüfenden

Flüssigkeit und beobachtet dieselbe, so weit sie durch den Spalt sichtbar ist, durch ein gewöhnliches, etwa zollgrosses Prisma von Glas mit Handgriff, wobei durch Drehen des Prismas das Spectrum beliebig näher oder weiter gebracht werden kann und so dem Sehvermögen des Auges angepasst wird. Bei zu concentrirten Lösungen pflegen einzelne Theile des Spectrums ganz dunkel zu bleiben, z. B. bei übermangansaurem Kali der gelbe und grüne, jedoch zerlegt sich dieser Theil bei nöthiger Verdünnung immer deutlicher in einzelne schwarze Streifen, welche schliesslich eben so scharf abgegrenzt, in ihren resp. Stellungen unveränderlich und charakteristisch erscheinen, wie die hellen Streifen und Linien im Flammenspectrum. Solcher Streifen treten beim übermangansauren Kali fünf auf, und ein Blick auf den beschriebenen Apparat lässt gar keinen Zweifel, ob man es mit diesem Körper zu thun hat.

Stokes hat bereits gefunden, dass zwei nahe verwandte, im Krapp enthaltene Farbstoffe, Purpurin und Purpurein, drei deutliche Streifen derselben Art, aber im Purpurein gegen das rothe Ende des Spectrums hin verschoben, zeigen, so dass, beide Spectren über einander gestellt, zwei Streifen genau über einander fallen, der dritte aber beim Purpurin rechts, beim Purpurein dagegen links davon steht. Nach Stokes lässt sich das rothe Ende des Spectrums besser bei Lampenlicht, das blaue besser bei Tage beobachten. Derselbe besprach auch noch die Spectren der Lösungen von Alizarin, Chlorophyll, schwefelsaurem Chinin, Aesculin u. s. w., bei welchen sehr interessante charakteristische, leicht zu beobachtende Fluorescenz-Erscheinungen hinzukommen.

Nach Stokes lassen sich die einer besonderen Eigenschaft des Dichroismus zugeschriebenen Erscheinungen, bei vielen Lösungen im durchfallenden Lichte eine andere Farbe als im auffallenden zu zeigen, in den meisten Fällen auf Fluorescenz zurückführen. (*Bresl. Gewerbebl.* — *Vergl. auch S. 167.*) *Bkb.*

Katalytische Erscheinungen.

Durch die Gegenwart des schwefelsauren Manganoxyduls wird die Oxydation gewisser Stoffe in merkwürdiger Art beschleunigt. Eine Lösung von schwefliger Säure geht an der Luft nur langsam, nach Zusatz von

schwefelsaurem Manganoxydul sehr rasch in Schwefelsäure über.

Oxalsäure wird in der Kälte durch Chromsäure nur sehr langsam, durch Zusatz des Mangansalzes sehr rasch oxydirt. Bekanntlich dient das übermangansaure Kali zur maassanalytischen Bestimmung der Oxalsäure. Indem es dieselbe in saurer Lösung in Kohlensäure verwandelt, entfärbt es sich und liefert nun Manganoxydulsalz. Bekanntlich entfärben sich die ersten Tropfen der Lösung von mangansaurem Kali sehr langsam, während später, wenn sich etwas Manganoxydulsalz gebildet hat, die Entfärbung fast momentan erfolgt. Borsaures und nach Jacobsen ölsaures Manganoxydul fördern das Trocknen des Leinöl-Firnisses, welches bekanntlich auf Oxydation beruht, die also auch durch das Mangansalz befördert wird. Vielleicht gelänge es auch, auf diese Erscheinungen basirt, die rasche Oxydation des Alkohols zu Essigsäure zu bewirken. (*Bresl. Gewbebl. — Dingl. Journ. Bd. 167. H. 3. S. 244.*) *Bkb.*

Zum Filtriren bei Luftabschluss

empfiehlt Th. Feller folgende Methode: Man stellt sich eine hohle Glaskugel von entsprechender Grösse dar, welche auf ihrem ganzen Umfange durchlöchert ist. Von der einen Seite tritt eine Glasröhre in das Innere der Kugel und reicht bis beinahe zur gegenüberstehenden Fläche. Da, wo das Rohr in die Kugel eintritt, ist es mit derselben zusammengeschmolzen. Diese Kugel wird mit einem kreisförmig geschnittenen Filter umgeben, indem man dasselbe faltig darum legt und an der Stelle, wo das Rohr eben aus der Kugel heraustritt, mit jenem durch einen fest umgewickelten Platindraht verbindet. Hält man die so vorgerichtete Kugel in eine zu filtrirende Flüssigkeit und stellt durch Luftverdünnung im Innern einen leeren Raum her, so tritt das Filtrat in die Kugel hinein und aus dieser in die Röhre, durch welche es schliesslich abgelassen werden kann.

Man braucht ausserdem zwei Kolben. Der eine enthält die zu filtrirende Flüssigkeit (oder den bei Luftabschluss auszuwaschenden Niederschlag). Er ist mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen. Durch die mittlere Durchbohrung geht die mit der Filtrirkugel verbundene Glasröhre, durch die zweite ein kurzes, dicht unter dem Kork endigendes zweites Rohr, oberhalb des

Korks umgebogen und durch einen nicht zu kurzen Kautschukschlauch mit einem durch den Kork des zweiten Kolbens führenden längeren Glasrohre, welches durch Hinunterschieben bis auf den Boden des letzteren gebracht werden kann. Die dritte Durchbohrung im Korke der ersten Flasche ist mit einem Glasstabe geschlossen. Das Rohr der Filtrirkugel ist mit seinem obern Ende durch einen Kautschukschlauch mit einem andern längeren Rohre verbunden, welches mit jenem zusammen einen Heber bildet zum Aufsaugen der Flüssigkeit aus dem Filtrirkolben. Um die Schnelligkeit des Filtrirens zu reguliren, kann der Kautschukschlauch dieses Heberohrs mittelst eines Quetschhahns mehr oder weniger verengert werden. Endlich steckt im Korke des zweiten Kolbens noch ein kurzes Rohr, welches das Gas herbeizuführen bestimmt ist, in welchem man das Filtriren ausführen kann.

Man verfährt nun wie folgt: Aus dem Filtrirkolben wird die Luft verdrängt, indem man durch den zweiten Kolben das betreffende Gas, z. B. Kohlensäure, herbeileitet. Dann lässt man den Niederschlag sich gehörig absetzen, öffnet das äussere Ende des Heberohrs, worauf das Filtriren beginnt. Für die abgezogene Flüssigkeit tritt eine entsprechende Menge durch den Kolben herein. Ist der Niederschlag grösstentheils von der Flüssigkeit getrennt, so schliesst man den Quetschhahn des Hebers, füllt in den zweiten Kolben ausgekochtes, luftfreies Wasser, überhaupt die passende Auswaschflüssigkeit, und lüftet während dessen den im Korke des ersten Kolbens steckenden Glasstab zur Entweichung einer entsprechenden Menge des darin enthaltenen Gases. Dann drückt man die leere Glasröhre des zweiten Kolbens bis unter den Spiegel der Flüssigkeit, öffnet den Quetschhahn und giebt dem zuströmenden Gase einen hinreichenden Druck, damit das Waschwasser aus dem zweiten Kolben in den ersten hinüberfliesse. Man mischt durch Aufschütteln, lässt absetzen und beginnt dann die Filtration von Neuem. (*Ztschr. für analyt. Chem. 3. Jahrg. — Chem. Centrbl. 1865. 23.*) ***B.***

Asbest bei Destillationen.

Nach Erlenmayer stelle man das Destillirgefäss auf ein Drahtnetz, auf welches man eine dünne Schicht von Asbest ausgebreitet hat. Das Sieden geht ganz

ruhig von statten und wenn man auch die von Flüssigkeit nicht berührten Wände des Gefässes mit Asbest durch passende Anschmiegung des Drahtnetzes umgiebt, so werden sie weit weniger-erhitzt, als wenn man ein Drahtnetz oder ein Sandbad benutzt. (*Zeitschr. für Chemie u. Pharm.*) *B.*

Einfluss des Ozons auf Krankheiten.

Pfaff, welcher sich viel mit ozonometrischen Beob achtungen beschäftigt, zieht aus seinen Tabellen folgende Schlüsse:

1. Ist eine grosse Quantität Ozon in der Luft, so äussert dies einen ungünstigen Einfluss auf die Krankheiten der Respirationsorgane. Personen, welche an Tuberkulose oder chronischem Lungenkatarrh leiden, thun wohl, sich mit einem Ozonometer zu versehen und nicht auszugehen, wenn die Luft einen starken Ozongehalt besitzt.

2. Die Quantität des Luftozons ist von keinem oder geringem Einfluss auf epidemische Erkrankungen, falls solche nicht mit Katarrhen der Luftwege complicirt sind.

3. Ein starker Ozongehalt begünstigt nicht allein bei Nordwestwind, sondern bei allen Windrichtungen die Entwickelung entzündlicher Krankheiten, namentlich der Tonsillarranginen.

4. Das Ozon scheint keinen Einfluss auf die andern Krankheiten zu äussern. (*Gaz. méd. de Paris.*) *B.*

Therapeutischer Nutzen der Aqua oxygenata.

Nach Richardson findet sie beachtenswerthe Verwendung im chronischen und subacuten Rheumatismus. Dieselbe erleichtert ferner offenbar die Athemnoth bei Klappenstörungen des Herzens und gleichzeitigem Blutandrang nach den Lungen. Scrophulöse Anschwellungen der Lymphdrüsen beseitigt sie eben so rasch wie die Jodtinctur. Eisen und Leberthran werden besser vertragen, wenn man die *Aqua oxygenata* mit zu Hülfe zieht. Sie regt die Verdauung an und befördert die Secretion in Fällen von *Icterus* höchst vortheilhaft. Ebenso ist sie im Keuchhusten von ausgezeichneter Wirkung. Chro-

nische Bronchitiker, die asthmatischen Anfällen unterworfen sind, verdanken ihr grosse Erleichterung. Sie leistet in den ersten Stadien der Schwindsucht Hülfe; im letzten Stadium vermindert sie sehr die Oppression, kommt hierin dem Opium nahe, ohne wie dieses zu betäuben. (*Brit. med. Journ. — Der Apotheker.*) *B.*

Eine Eigenthümlichkeit des Eises; von Reusch.

Wenn man an eine Eisplatte von 3—4 Millimeter Dicke, die an ihren Enden durch Seiden- oder Baumwollenfäden gehalten wird, ein Gewicht hängt, so biegt dieselbe sich, und zwar kann die Wölbung 6—8 Millimeter betragen, wenn die Platte 45—80 Millimeter lang st. (*Annal. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Die gegenseitige Hygroskopicität zwischen Chlorcalcium und englischer Schwefelsäure

hat Götz zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht, indem er gewogene Mengen beider Körper getrennt von einander in eine Röhre einschloss und mehre Monate auf einander einwirken liess. Die Versuche wurden theils mit wasserfreiem, theils mit wasserhaltigem Chlorcalcium angestellt. Im ersten Falle hatten beide Substanzen nur etwas Wasser aus der Luft angezogen, im zweiten Falle die Schwefelsäure dem Chlorcalcium das Wasser bis auf nahezu 2 Aeq. entzogen. Götz kommt zu dem Endresultate, dass ein wasserhaltiges Chlorcalcium von 73,1 Proc. CaCl und 26,9 HO und eine wasserhaltige Schwefelsäure von 74,34 Proc. SO^3 und 25,66 HO einander in ihrer austrocknenden Wirkung gleich sind. Schliesslich macht Götz darauf aufmerksam, dass nach der Exposition die Lösung des Chlorcalciums einen geringen Gehalt an Schwefelsäure erkennen liess, was er der Tension der wässerigen Schwefelsäure zuschreibt. (*Buchn. n. Repert. für Pharm. Bd. 13.*)
B.

Neues Reinigungsmittel des Wassers.

Scherer in Freiberg hat sich kürzlich zum Reinigen des Wassers in Frankreich ein Verfahren patentiren lassen, nach welchem die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe und andern Unreinigkeiten durch eine Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd niedergeschlagen werden. Die Menge der zuzusetzenden Lösung hängt von der Verunreinigung des Wassers ab und ist durch Versuche zu ermitteln, die, wenn die Unreinigkeiten variiren, von Zeit zu Zeit zu wiederholen sind. Bald nachdem das schwefelsaure Salz zugesetzt worden ist, zersetzt es sich und bildet ein in Wasser unlösliches basisches Salz, das gleichzeitig mit den Unreinigkeiten des Wassers zu Boden fällt. (*Deutsche Industrztg. 1865.*) *B.*

Ueber Blei- und Kupfergehalt des Brunnenwassers.

Varrentrapp stellt in einem längeren Aufsatze die meist bekannten Untersuchungen über den Gehalt dés Wassers an Blei namentlich zusammen, bemerkt, dass die Frage über die Löslichkeit des Bleies in Wasser, wenn Röhren von diesem Metall zur Leitung verwendet worden, noch immer nicht genügend beantwortet sei und theilt dann mit, dass oft Einflüsse ganz besonderer Art das Wasser bedeutend verunreinigen und dasselbe geeignet machen, merkbar Blei aufzulösen. Ein solcher Fall ist in Braunschweig vorgekommen, wo ein kleines Gartenhaus abgebrochen worden sei, ohne dabei die Keller, Abtrittsgruben namentlich, auszugraben, und den Boden zu ebnen. Als in einem 200 Fuss davon entfernt gelegenen Brunnen sich bedeutende Mengen von Blei fanden, untersuchte man das Wasser weiter und fand bedeutende Mengen von salpetersaurem Ammoniak in demselben. Die geringe Absorptionsfähigkeit des Erdbodens für Salpetersäure ist bekannt und so ihr Verbleiben im Wasser erklärt. Wenn nun auch im Allgemeinen die für gewöhnlich im Wasser, welches durch bleierne oder kupferne Röhren geleitet wird, enthaltenen Mengen von Blei und Kupfer eine acute Vergiftung nicht herbeiführen können, so ist es doch jedenfalls höchst wünschenswerth, auch das geringste Quantum dieser Metalle dem Wasser zu entziehen und zu diesem Ende schlägt Varrentrapp die allgemeine Anwendung von Kohlenfiltern dringend vor. Da diese nie Nachtheil bringen können und

die Umstände, unter denen Bleigehalt vorhanden sein und schädlich werden kann, noch nicht mit voller Sicherheit ermittelt sind, so empfehlen die Kohlenfilter und als solche die aus der Fabrik plastischer Kohle in Berlin, Engel-Ufer No. 15., hervorgegangenen Apparate sich ganz besonders. (*Verhandl. für den Gewbe.-Ver. Braunschw. 1864. S. 27. — Dingl. Journ. 1865. 4. H. S. 286.*) *Bhb.*

Ueber den Einfluss metallener Wasserleitungsröhren auf die Beschaffenheit des Trinkwassers.

M. Pettenkofer theilt darüber Folgendes mit:

Die Einwirkung des Wassers auf Metalle ist abhängig von der Natur des Metalles gegenüber den festen und flüchtigen Bestandtheilen des Wassers. Was die Natur der Metalle anlangt, so hat man hier wesentlich zwischen Metallen zu unterscheiden, welche sich unter Zersetzung des Wassers auf Kosten des in ihm gebundenen Sauerstoffs oxydiren, und zwischen solchen, welche nur bei Gegenwart von freiem (atmosphärischen) Sauerstoff oder auf Kosten des Sauerstoffs gewisser Säuren oxydirt werden. Von den im vorliegenden Falle in Frage kommenden Metallen gehören Eisen und Zink zu der ersten, Zinn und Kupfer zur zweiten Classe.

Die wasserzersetzenden Metalle unterscheiden sich wieder in solche, welche den Sauerstoff vom Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur entweder nur bei Gegenwart von Säuren oder auch bei Abwesenheit derselben und bei Gegenwart von Alkalien zu trennen vermögen. In die erste Unterabtheilung gehört das Eisen, in die zweite das Zink. Das Zink ist deshalb für Wasserleitungen unbrauchbar, weil es fast unter allen Umständen angegriffen wird.

Die Metalle der zweiten Classe (Blei, Zinn und Kupfer) unterscheiden sich durch die Zeitdauer, in welcher sie durch atmosphärischen Sauerstoff unter gleichen Umständen bei Gegenwart von Wasser oxydirt werden, und sie gruppiren sich in dieser Beziehung in der Reihe an einander, in der sie aufgeführt sind. Insofern sich die Oxyde im Wasser, beim Genuss gelöster und suspendirter Theilchen, in den Flüssigkeiten des Darmes lösen, kommt auch ihre physiologische Wirkung in Betracht. Verbindungen von Blei haben eine grössere, schädlichere Wirkung, als gleiche Mengen von Kupfer; schwächer

als beide wirken die von Zinn. Kupfer und Zinn werden wegen ihres hohen Preises nicht angewendet. Es bleibt daher von der ersten Classe nur das Eisen und von der zweiten nur das Blei zu betrachten. Was nun die Bestandtheile eines normalen Trinkwassers anlangt, so kommt in Bezug auf die Leitungen aus Eisen und Blei wesentlich in Betracht, ob dasselbe freie Kohlensäure und freien Sauerstoff enthält. Eiserne Leitungen können vom Wasser in dem Maasse angegriffen werden, als dieses freie Kohlensäure und Sauerstoff enthält. Trinkwässer aus der Kalkformation (z. B. in München) enthalten in der Regel keine freie Kohlensäure, sondern nur doppelt-kohlensaure alkalische Erden. In diesem Zustande wirkt die Kohlensäure nicht oxydirend auf das Eisen durch Wasserzersetzung und kann das Rosten nur auf Kosten des im Wasser absorbirten Sauerstoffs statt finden. Bei Quellwasser wird dieses Rosten noch viel geringer sein, als bei Fluss- und Regenwasser, weil frisches Quellwasser in der Regel keinen oder nur Spuren von Sauerstoff absorbirt enthält. Dies ist auch der Grund, weshalb in reinem Quellwasser weder Fische noch Thiere leben, es mangelt der für den thierischen Stoffwechsel unentbehrliche Sauerstoff. Erst wenn solches Quellwasser längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist, kann es so viel Sauerstoff absorbiren, dass ein Thier darin leben kann. Im Durchschnitt darf man daher für Quellwasserleitungen in Eisen-, namentlich in Gusseisenröhren, keine merkliche Auflösung von Metall befürchten, und würde auch eine geringe Vermehrung des Eisengehalts, den ohnehin jedes Quellwasser zeigt, keine für die Gesundheit nachtheiligen Folgen haben.

Der Gehalt des Wassers an Salzen hat nur auf das Rosten des Eisens einen merklichen Einfluss, wenn die Luft Zutritt hat oder Verdunstung statt findet. Da bedingt namentlich ein Gehalt an Chlormetallen ein schnelles Rosten, während ein Gehalt an kohlensauren Alkalien dasselbe sehr verlangsamt, wenn auch nicht ganz verhindert.

Das Blei oxydirt sich nur auf Kosten des im Wasser absorbirten Sauerstoffs. Das Blei ist deshalb zur Aufbewahrung von Wasser bei Luftzutritt verwerflich, weil, nachdem das Wasser seinen absorbirten Sauerstoff an Blei abgegeben hat, stets neuer Sauerstoff zu demselben tritt und dadurch neuerdings Blei oxydirt wird.

Regenwasser und der Luft ausgesetztes destillirtes Wasser greifen, ihrem grossen Sauerstoffgehalt entsprechend, das Blei am meisten an. Harte Wasser, welche kohlensauren Kalk und Kohlensäure gelöst enthalten, greifen dasselbe nicht merkbar an — jedenfalls in keinem der Gesundheit nachtheiligen Grade. Man hat deshalb niemals von der Anwendung des Bleies zu Wasserleitungen für die Gesundheit nachtheilige Folgen gesehen, wenn das Wasser nicht mit Luft in Berührung in den Röhren stagnirte. Auch die neuesten Untersuchungen des general board of health in London haben keine Anhaltspuncte geliefert, das Blei für kleine Zweigleitungen des filtrirten Themsewassers in die Häuser zu beanstanden.

Bei den Bleileitungen ist auch schon die Frage aufgeworfen worden, ob nicht darin eine Gefahr liege, dass sie stellenweise mit Zinn zusammengelöthet worden, wodurch eine galvanische Wirkung zu Stande komme, in deren Folge sich die Metalle leichter oxydiren und die Auflösung beschleunigt wird. Hiervon ist aus dem Grunde keine Gefahr für die Gesundheit zu befürchten, weil sich das Zinn unter dem Einfluss des Galvanismus als elektropositives Metall früher als das Blei auflösen würde, mithin letzteres gerade dadurch vor der Auflösung geschützt wäre. So geringe Mengen Zinn, wie sie dadurch in das Trinkwasser kommen, sind von keiner hygienischen Bedeutung, indem wir aus Zinngeschirren und aus verzinnten Ess- und Trinkgeschirren grössere Mengen Zinn, ohne dass unsere Gesundheit den geringsten Nachtheil verspürte, beziehen. In allen diesen Fällen ist es gut, neben den qualitativen auch stets die quantitativen Verhältnisse zu berücksichtigen; nur auf diese Art vermag man sich gegen überflüssig strenge Forderungen zu sichern. Wenn man die Abnutzung einer Bleiröhre durch ein durchgehendes Quantum Trinkwasser quantitativ bestimmen würde, so könnte sich nur eine so kleine Menge ergeben, dass sie unwichtig erscheinen müsste, ebenso wie es die Milliontel Theile Arsenik sind, die man in grösseren Mengen der ockerigen Absätze mancher Quellen nachweisen kann. Das Münchener Trinkwasser hat sich im Laufe mehrerer Decennien nicht durch das Material der Leitungsröhren, sondern durch die Infiltration des Bodens, welcher die Quellen und Brunnen umgiebt, merklich geändert. (*Bayer. Kunst- u. Gewbebl.*) ***B.***

Digitized by Google

Ueber die Bestimmung der Gase in Trinkwässern.

Robinet hat verschiedene Wässer in Bezug auf ihren Gehalt an Luft untersucht und gefunden, dass die verschiedenartige Zusammensetzung der weichen Wässer keinen Einfluss auf die Menge der darin gelösten atmosphrischen Luft ausübt. Mit dem von ihm erdachten Eudiometer kann man nach Hinzufügung von kautischem Kali oder von pyrogallussaurem Kali entweder die ganze Luft oder bloss den Stickstoff ausziehen; bei Anwendung von Salzsäure erhält man im Eudiometer ein Gasgemenge, aus welchem man nach Abzug der atmosphärischen Luft und der aus den Bicarbonaten entwickelten Kohlensäure die im Wasser gelöste freie Kohlensäure finden kann. (*Compt. rend. — Chem. Centrbl. 1865. 3.*) *B.*

Ueber die Umwandlung des Stickoxyduls in Salpetersäure und Ammoniak.

J. Persoz (*Compt. rend. T. 60.*) stellt die Ansicht auf, dass die Formel des Stickoxyduls verdoppelt, also N^2O^2 geschrieben werden müsste. Es würde dann salpetersaures Ammoniak minus 4 Aeq. Wasser sein, und gelänge es nun, das Wasser in geeigneter Weise darauf einwirken zu lassen, so würde man Salpetersäure und Ammoniak wieder bilden können, eben wie Pelouze Cyanwasserstoffsäure in ameisensaures Ammoniak und umgekehrt letzteres in ersteres verwandelt hat. Für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht der folgende Versuch.

In eine 125 C.C. haltende Retorte wurden 50 Grm. geschmolzenen salpetersauren Ammoniaks gebracht, an den Hals der Retorte eine kleine tubulirte Vorlage gelegt und mit dieser durch den Tubulus eine in der Mitte etwas gebogene, mit Kali und grobem Aetzkalk gefüllte Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht. Geht nun in der Retorte die Zersetzung vor sich, so erhitzt man die Verbrennungsröhre in der Mitte. Das Gas, aus Stickoxydul und Wasserdampf bestehend, welcher letztere zum Theil in der Vorlage condensirt wird, muss also die rothglühende Röhre durchstreichen, und bald wird man am Geruche des austretenden Gases das gebildete Ammoniak erkennen. Nach einiger Zeit beendigt man den Versuch, laugt die in der Röhre befindliche Salzmasse aus, neu-

tralisirt die Lösung mit Chromsäure, verdampft sie und erhitzt den mit seinem doppelten Gewicht sauren chromsauren Kalis gemischten Rückstand in einem Destillirapparate bis zum Rothglühen. Die jetzt reichlich auftretenden salpetrigen Dämpfe beweisen die Gegenwart von Salpetersäure; es ist also die Möglichkeit der Umwandlung des Stickoxyduls in Ammoniak und Salpetersäure ausser Zweifel gesetzt. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 94. 6.*)

B.

Neues Reagens auf Chlor für den industriellen Gebrauch.

Die Anwendung des unterschwefligsauren und sauren schwefligsauren Natrons als Antichlor bietet insofern einige Unannehmlichkeiten, als es schwierig ist, genau den Moment zu erkennen, wo sämmtliches Chlor neutralisirt ist, so dass man Gefahr läuft, zu viel oder zu wenig anzuwenden. Nun ist zwar die Mischung von Jodkalium und Stärkekleister ein wirksames Erkennungsmittel; dasselbe hält sich aber, namentlich im Sommer, nur sehr kurze Zeit. Chlorzink besitzt bekanntlich im hohen Grade die Eigenschaft, die Gährung zu verhindern, und auch nach Béchamp die Eigenschaft, das Stärkmehl aufzulösen, ohne dasselbe zu verhindern, durch Jod blau gefärbt zu werden. Diese Eigenschaft benutzt A. Genlis und stellt sein neues Reagens aus 5 Grm. Stärkmehl, 20 Grm. Chlorzink und 100 Grm. Wasser zusammen, kocht 1 Stunde lang in einem Glasballon und fügt nach dem Erkalten 2 Grm. Jodzink in so viel Wasser gelöst zu, dass man 1 Liter Flüssigkeit erhält. Die Anwendung ist wie bei dem alten Reagens und die Reaction bei einem Gehalte von $^1/_{10000000}$ Chlor noch deutlich. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der gebleichte Stoff selbst, nicht aber bloss das Abwaschwasser geprüft werden muss, da der Stoff noch bedeutende Mengen Chlor enthalten kann, ohne dass das Waschwasser eine Spur davon zeigt.
(*Deutsche Industrztg.*) *Bkb.*

Unterscheidung organischer Körper durch ihre optischen Eigenschaften *).

Die Bunsen'sche Spectralanalyse ist nur bei solchen Körpern anwendbar, welche sich in der Hitze verflüchtigen lassen und in der Flamme als Dampf oder Gas erscheinen. Organische Körper, welche in der Hitze eine Zersetzung erleiden, sind davon ausgeschlossen. Stokes hat nun gewisse Erscheinungen der Absorption und Fluorescenz, die solche nicht zu verflüchtigende Körper darbieten, benutzt, um dieselben auf optischem Wege zu erkennen. Das Verfahren ist in Kurzem folgendes: Man nimmt ein mit engem Spalt versehenes Blech und lässt mittelst elektrischen Lichts und unter Anwendung eines gewöhnlichen Glasprismas durch den Spalt ein Spectrum auf eine gegenüberstehende Wand fallen, dann schaltet man zwischen dem Spalt und dem Spectrum ein die zu prüfende Substanz in Lösung enthaltendes Glasgefäss und beobachtet die dadurch entstehenden Veränderungen des Spectrums. Kupfersalze z. B. bewirken eine Verdunkelung des rothen Endes, so dass es schwarz erscheint, während das violette Ende farblos wird wie Wasser. Chromsaures Kali bewirkt das Gegentheil: eine Verdunkelung am violetten und ein Verblassen der Farbe am rothen Ende. Uebermangansaures Kali in hinreichend verdünnter Lösung zeigt im Spectrum 5 dunkle Bänder. Rothes Glas, mit Kupferoxydul und mit Gold gefärbt, zeigt im Spectrum nahe dem Gelb oder Grün einen dunklen Absorptionsstreifen, der jedoch beim Goldglase dem blauen Ende des Spectrums merklich näher liegt. Gehen wir zu organischen Substanzen über. Portwein und mit Wasser verdünntes Blut sind sich in der Farbe zum Verwechseln gleich, bringt man aber beide vor das Spectrum, so bewirkt der Portwein bloss eine allgemeine Absorption der brechbareren Spectralfarben, bei dem Blute hingegen zeigen sich im Grün und Gelb zwei stark markirte dunkle Absoptionsstreifen, die so constant sind, dass sie auch bei Mischungen des Bluts mit anderen Körpern sichtbar bleiben. So z. B. wenn man dem Blute ein Kupfersalz zusetzt, das, um Präcipitation zu verhindern, zuvor mit weinsaurem Kali und dann mit kohlensaurem Natron gemischt ist. In diesem Falle bemerkt man nicht nur die dunklen Absorptionsbänder des Bluts,

*) Vergl. S. 155.

sondern auch die oben erwähnte eigenthümliche Reaction des Kupfers auf das Spectrum. Durch Mischung von Blut mit Essigsäure wird die Farbe desselben mehr braun, es scheint aber zugleich eine Zersetzung statt zu finden, denn eine solche Mischung zeigt zwar auf dem Spectrum auch noch dunkle Streifen, aber diese sind zahlreicher, weniger markirt und anders gelegen. Ferner: im Krapp sind zwei Farbstoffe enthalten, Purpurin und Purpureïn, beide zeigen auf dem Spectrum drei deutliche Absorptionsstreifen, bei dem letzteren liegen diese jedoch mehr nach dem rothen Ende zu.

In ähnlicher Weise charakterisiren sich noch manche andere Substanzen. Man kann übrigens derartige Absorptionsbeobachtungen auf eine bequemere Weise anstellen; statt nämlich das Licht durch den zu prüfenden Körper fallen zu lassen, braucht man nur mit demselben ein Blatt Papier zu bestreichen und darauf das Spectrum zu erzeugen. Beim Blut z. B. zeigen sich auf diese Weise die charakteristischen dunklen Ränder sofort.

Die sogenannte Fluorescenz besteht darin, dass gewisse Substanzen, den Strahlen von einer bestimmten Brechbarkeit exponirt, während der Zeit der Aussetzung ein Licht von geringerer Brechbarkeit ausgeben. Wenn eine reine, d. h. unvermischte fluorescirende Substanz im Spectrum untersucht wird, so findet sich, dass beim Fortschreiten vom äussersten Roth bis zum Violett und darüber hinaus, die Fluorescenz bei einem bestimmten Puncte des Spectrums beginnt. Bemerkt man nun bei Untersuchung einer gegebenen Flüssigkeit, dass die Fluorescenz nochmals bei einer anderen Farbe von Neuem beginnt, so darf man ziemlich sicher sein, dass man es mit einer Mischung von zwei fluorescirenden Substanzen zu thun hat.

Die Erfahrung zeigt, dass die Fluorescenz in irgend einem besonderen Theile des Spectrums von Absorption begleitet ist. Umgekehrt findet sich auch, dass die Absorption im Falle fluorescirender Substanzen von Fluorescenz begleitet ist. Daraus würde folgen, dass die Farbe des fluorescirenden Lichts einer Lösung, selbst wenn das einfallende Licht weiss oder durch Absorption ausgesondert ist, ein charakteristisches Merkmal sein müsse. Dies erläutert sich durch folgenden Versuch. Man lasse elektrisches Licht nach der Transmission durch ein dunkelblaues Glas auf ammoniakalische Lösungen von Aesculin und Fraxinin fallen, ein Paar Substanzen, die in

der Rosskastanie zusammen vorkommen, das Fraxinin aber auch in der Eschenrinde. Beide Lösungen zeigen eine lebhafte Fluorescenz, aber von verschiedener Farbe, die des Aesculins ist blau, des Fraxinins dagegen blaugrün. Prüft man nun einen gereinigten Auszug von Eschenrinde, so zeigt sich eine Fluorescenz von intermediärer Farbe, was beweist, dass man es hier nicht bloss mit Fraxinin zu thun hat. (*Pharm. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 9. March 1. 1865. p. 481 ff.*) *Wp.*

Reduction der Nitrokörper durch Zinn und Salzsäure.

Bringt man nach F. Beilstein Nitrosalicylsäure mit granulirtem Zinn und etwas concentrirter Salzsäure zusammen, so findet nach einiger Zeit lebhafte Einwirkung statt, wobei die Nitrosalicylsäure verschwindet; entfernt man nun aus der vom Zinn abgegossenen Lösung das aufgelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff, so erhält man aus der abgedampften Lösung Krystalle von salzsaurer Amidosalicylsäure. In ganz ähnlicher Weise wird Dinitrotoluol durch Zinn und Salzsäure reducirt; aus der vom Zinn befreiten Lösung krystallisirt salzsaures Toluylendiamin. Auch die Pikrinsäure kann auf diese Weise reducirt werden; man erhält dabei salzsaures Pikramin.

Aus allen auf ähnliche Weise gemachten Zersetzungen von Nitrokörpern liess sich der Schluss ableiten, dass die Einwirkung stets in der Art erfolgt, dass die ganze NO^4 durch die äquivalente Menge H^2N ersetzt wird. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXX. 242—245.*)

G.

Eine neue Classe organischer Stickstoffverbindungen

hat A. Strecker bei Behandlung von Nitrokörpern mit Natrium entdeckt.

Azobenzoësäure. Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung von nitrobenzoësaurem Natron mit Natriumamalgam, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark unter vorübergehend dunkelgelber Farbe, nimmt nach beendigter Reaction eine orangegelbe Färbung an und giebt dann mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure einen hellgelben Niederschlag, welcher die neue stickstoffhaltige organische Säure, Azobenzoësäure genannt,

darstellt. Im trockenen Zustande bildet sie ein feines hellgelbes unkrystallinisches Pulver, schmilzt bei höherer Temperatur, ist sehr wenig in Wasser, Weingeist und Aether löslich und hat die Zusammensetzung $C^{28}H^{10}N^{2}O^{8} + HO$ oder, wenn man den einfachsten Ausdruck annimmt, $C^{14}H^{5}NO^{4}$. Sie ist demnach aus der Nitrobenzoësäure nach folgender Gleichung entstanden:

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{C^{14}H^{5}(NO^{4})O^{4}} + 4Na = \underset{\text{Azobenzoësäure}}{C^{14}H^{5}NO^{4}} + 4NaO$$

und es sind mithin der Nitrobenzoësäure 4 Aeq. Sauerstoff ohne Ersatz entzogen worden.

Hydrazobenzoësäure. Man setzt zu einer kochenden Lösung von azobenzoësaurem Natron in überschüssiger Natronlauge eine Eisenvitriollösung, filtrirt von dem ausgeschiedenen Eisenoxydoxydul ab und fügt dem Filtrate eine Säure hinzu. Der sich ausscheidende gelblichweisse Niederschlag ist die Hydrabenzoësäure, welche bei 100⁰ getrocknet die Zusammensetzung $C^{14}H^{6}NO^{4}$ zeigt und sich also von der Azobenzoësäure nur durch einen Mehrgehalt von 1 Atom Wasserstoff unterscheidet. Ihre Salze sind wegen des leichten Uebergangs derselben in azobenzoësaure Salze durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft schwierig darzustellen. Mit starker Salzsäure zerfällt die Hydrazobenzoësäure in Azobenzoësäure und Amidobenzoësäure.

Andere, der Nitrobenzoësäure ähnliche Säuren zeigen gegen Natriumamalgam ein analoges Verhalten. Vorläufige Versuche haben dargethan, dass die Nitranisylsäure $C^{16}H^{7}(NO^{4})O^{6}$ bei der Behandlung mit Natriumamalgam in eine gelbe, in Wasser unlösliche Säure von der Zusammensetzung $C^{16}H^{7}NO^{6}$ übergeht, welche hiernach als Azoanisylsäure bezeichnet werden kann. Auch die Nitrotoluylsäure und die Nitrocuminsäure verhalten sich gegen Natriumamalgam ähnlich der Nitrobenzoësäure. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 129—149.*) *G.*

Einwirkung von Bromwasserstoff auf mehratomige Säuren.

Um über die Natur gewisser mehratomiger Säuren, deren Basicität geringer ist, als ihre Atomicität, näheren Aufschluss zu erhalten, hat Kekulé das Verhalten derselben gegen Bromwasserstoff studirt. Es wurden nach dieser Richtung hin die Glycolsäure, Milchsäure und Aepfel-

säure untersucht und es ergab sich, dass durch Bromwasserstoff die Glycolsäure in Bromessigsäure, die Milchsäure in Brompropionsäure und die Aepfelsäure in Monobrombernsteinsäure umgewandelt wird. Die Reaction findet nach folgenden Gleichungen statt:

Glycolsäure: $C^4H^4O^6 + HBr = 2HO + C^4H^3BrO^4 =$ Bromessigsäure,

Milchsäure: $C^6H^6O^6 + HBr = 2HO + C^6H^5BrO^4 =$ Brompropionsäure,

Aepfelsäure: $C^8H^6O^{10} + HBr = 2HO + C^8H^5BrO^8$ = Monobrombernsteinsäure.

(*Ann. der Chem. und Pharm. CXXX. 11—31.*) *G.*

Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf Verbindungen, die Jod substituirt enthalten; nach Kekulé.

Obgleich das Jod im Allgemeinen dem Chlor und Brom analog ist, so zeigt es doch bisweilen bemerkenswerthe Verschiedenheiten. Es wirkt weniger energisch und bildet niemals Substitutionsproducte bei directer Einwirkung auf organische Körper, es zersetzen sich im Gegentheile viele Jodverbindungen leicht und scheiden Jod aus. Die Verschiedenheiten, welche das Jod von Chlor und Brom trennen, treten in den einfachsten Verbindungen, z. B. in Verbindungen derselben mit Wasserstoff zu Tage. Während Chlor sich leicht damit vereinigt, zersetzt sich die Jodwasserstoffsäure leicht in Wasserstoff und Jod; bei den Zersetzungen zwar finden dieselben Verhältnisse statt, aber die Reaction ist bei Jod der des Chlors entgegengesetzt:

$$HJ + HJ = H^2 + J^2$$
$$Cl^2 + H^2 = HCl + HCl.$$

Kekulé nahm an, dass solche Differenzen sich auch bei anderen Verbindungen vorfinden dürften und dass in vielen Fällen, wo das Chlor eine bestimmte Endreaction bietet, das Jod das Umgekehrte zeigen würde. Das Chlor substituirt sich für den Wasserstoff, wenn es auf Wasserstoffverbindungen einwirkt; man kann also annehmen, dass Jodwasserstoffsäure diejenigen Verbindungen zersetzt, die Jod substituirt enthalten, und durch umgekehrte Substitution diese zu Wasserstoffverbindungen umformen wird. Das Experiment hat diese Annahmen bestätigt.

Die nach der Methode von Perkin und Duppa

dargestellte Jodessigsäure wird in der Kälte durch Jodwasserstoffsäure in Essigsäure und Jod zersetzt. — Die Jodpropionsäure, nach Beilstein dargestellt, wird bei 180⁰ durch Jodwasserstoffsäure in Propionsäure und Jod zerlegt.

$$C^4H^3JO^4 + HJ = C^4H^4O^4 + J^2$$
$$C^6H^5JO^4 + HJ = C^6H^6O^4 + J^2.$$

Diese Reactionen zeigen einen gemeinschaftlichen Charakter, und es ist klar, dass Jodsubstitutionen sich niemals durch directe Wirkung des Jods auf organische Körper bilden können.

Kekulé hat gefunden, dass Jodsalicylsäure schon unter 100⁰ von Jodwasserstoffsäure angegriffen wird unter Bildung von Salicylsäure und Jod, ein Beweis, dass diese jodirte Säure nie durch directe Einwirkung von Jod auf Salicylsäure entstehen kann, wie Kolbe und Lautemann annehmen. Er constatirte, dass, wenn man Salicylsäure mit Jod schmilzt, wenn man sie mit Jod und Alkohol kocht, keine Reaction statt findet. Die Jodsalicylsäure und Trijodphenylsäure, welche Kolbe und Lautemann beschrieben haben, entstehen allein bei der Methode, welche Letzterer zur Trennung der Körper angewandt hat, während er glaubte, sie durch directe Substitution des Jods für den Wasserstoff dargestellt zu haben.

Die durch Jodwasserstoffsäure bewirkte Reduction lässt sich vielleicht so erklären: Die Reaction hat zwei Theile: im ersten bildet die Jodwasserstoffsäure durch Wasserelimination einen Jodwasserstoffäther; im zweiten wird das Jodsubstitut in die normale Substanz durch umgekehrte Substitution umgewandelt; so z. B.:

$$\underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Glycolsäure}} + HJ = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^3JO^4}_{\text{Jodessigsäure}}$$
$$\underbrace{C^4H^3JO^4}_{\text{Jodessigsäure}} + HJ = J^2 + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Essigsäure.}}$$

Die Jodessigsäure ist also ein intermediäres Product, das durch Jodwasserstoffsäure sehr leicht angegriffen wird und in Folge davon nicht wahrgenommen werden kann. Man könnte solche Producte nur in dem Falle darstellen, wenn sie weniger leicht durch das Reagens angegriffen werden, als die Grundsubstanz. Man lernt hieraus ferner, warum polyatome Säuren, deren Basicität geringer ist als ihre Atomicität, allein durch Jodwasserstoffsäure reducirt werden können. Diese Reduction be-

dingt die Bildung eines Jodwasserstoffäthers, kann folglich auch nur bei Säuren statt finden, die von Alkohol stammenden Wasserstoff enthalten. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali auf verschiedene Alkaloide, auf Alkohol, Aether und Chloroform.

Gelegentlich einer Untersuchung von Eingeweiden auf Daturin wandte Cuzent die Reaction mit Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali an, wodurch sich bei Anwesenheit von Daturin eine blaugrüne Färbung zeigen soll. Es gelang ihm auch, diese Färbung hervorzubringen, zugleich aber stellte sich durch vergleichende Versuche heraus, dass ausser dem Daturin noch mehrere andere Körper dieselbe Färbung in Berührung mit Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali annehmen. Hierher gehörten, ausser dem Auszuge aus *Datura Stramonium* und *Solanum mammosum*, das Nicotin, Solanin, Coniin, das Extract aus Coloquinthen, aus *Asa foetida*, aus *Castoreum* und, nach vorgängiger Behandlung mit Alkohol und Aether, auch die Galle. Schliesslich untersuchte Cuzent den Alkohol und den Aether, deren er sich bei den Untersuchungen bedient hatte, und auch diese gaben die blaugrüne Färbung; Chloroform verstärkte dieselbe noch. In ganz Guadeloupe war weder Alkohol noch Aether aufzufinden, die diese Färbung nicht gezeigt hätten. Weitere Versuche darüber anzustellen, behält sich Cuzent vor. (*Journ. de conn. méd. u. a. O. — Chem. Centrbl. 1865. No. 10.*) *B.*

Neue Methode, organische Stoffe zu zerstören und dabei die Mineralbestandtheile zu gewinnen;

von E. Millon.

Die organische Substanz wird in so kleine Stücke zertheilt, dass man sie bequem durch den Tubulus einer Retorte bringen kann, und mit wenigstens dem vierfachen Gewicht der rohen, nicht getrockneten Substanz reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, wobei die Säure nur den dritten Theil der Retorte einnehmen darf. Man erhitzt nun schwach bis zur Lösung der Substanz und fügt dann nach und nach Salpetersäure durch einen ausgezogenen Trichter hinzu, während man stärker

erhitzt. Im Anfange werden die Chlorüre zersetzt, wozu etwa eine halbe Stunde nöthig ist. Dann giesst man den Inhalt in eine Platinschale und erhitzt allmälig so stark, bis die Schwefelsäure rasch verdampft, wobei die schwarze Farbe der Flüssigkeit verschwindet, während bald eine orangefarbene, bald rothe Färbung an ihre Stelle tritt. Bei jedem Zusatz von Salpetersäure tritt eine merkliche Entfärbung ein, wogegen bei vermehrter Wärme die Farbe schnell wieder dunkel wird. Mit dem Zusatz der Salpetersäure hört man erst auf, wenn sich die Lösung bei erhöhter Temperatur nicht mehr färbt. Man hat dann nach vollständiger Zersetzung der organischen Substanz eine einfache Lösung der mineralischen und anormalen Bestandtheile der Substanz in Schwefelsäure, deren Ueberschuss durch Erwärmen vertrieben wird.

Der salzige Rückstand ist weiss, vollständig frei von Kohle und kann leicht analysirt werden. Mässigt man gegen das Ende der Operation das Feuer, so enthält der Rückstand auch etwa vorhandenes Arsen und Quecksilber. Dass sämmtliche Basen sich als schwefelsaure vorfinden, ist selbstverständlich. (*Comptes rendus. T. LIX. p. 195. — Dingl. Journ. 1865. Heft 5. S. 408.*)

Bkb.

Ueber Cyanbildung.

Nach Kuhlmann sollen bei der Einwirkung von Ammoniak auf glühende Kohlen Cyan-Ammonium und Sumpfgas entstehen. C. Weltzien leitete über sorgfältig gereinigte, im Chlorstrom erhitzte, dann gewaschene und wieder sehr stark ausgeglühte Holzkohlen, welche sich in einer langen Röhre von sehr schwer schmelzbarem Glase befanden, bei der höchsten Temperatur, welche mittelst des vortrefflichen Hoffmann'schen Gasofens erzeugt werden kann, 5 Stunden lang sorgfältig getrocknetes Ammoninkgas. Es wurde wenig Cyan-Ammonium, Wasserstoffgas und Stickgas erhalten, aber keine Spur eines Kohlenwasserstoffs. Die Analyse des Gasgemenges ergab: 1) 2 Stunden nach Beginn des Versuchs gesammelt 77,95 Proc. H und 22,05 Proc. N; 2) nach 5 Stunden 76,13 Proc. H und 23,87 Proc. N. Es ergaben also im Mittel 26 Mol. H^3N : 23 Vol. N und 69 Vol. H, ferner noch weitere 9 Vol. H aus H^3N, dessen Stickstoff zur Cyanbildung verbraucht wurde. Demnach fanden von 26 Ato-

men Stickstoff nur 3 diese Verwendung. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXXII. 224—226.*) *G.*

Notizen über die Blausäure.

Von Bussy und Buignet wurde eine Reihe interessanter Beobachtungen in Bezug auf Darstellung und Eigenschaften der Blausäure mitgetheilt, welche hier in der Kürze wiedergegeben werden sollen.

Man befolgt bekanntlich bei der Darstellung der Blausäure vorzüglich zwei Methoden, nämlich: erstlich die von Gay-Lussac, welche in einer Zersetzung des Cyanquecksilbers durch concentrirte Salzsäure und Auffangen der sich entwickelnden und durch Chlorcalcium entwässerten Blausäure in einer stark abgekühlten Vorlage besteht, und zweitens das Verfahren von Géa Pessina, wonach gelbes Blutlaugensalz durch Schwefelsäure (oder eine andere starke Mineralsäure) zersetzt und die so gebildete Blausäure in wasserhaltigem Zustande aufgefangen werden soll. Diesem letzteren Verfahren hat man, namentlich in der Pharmacie, fast allgemein den Vorzug gegeben und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil die Beständigkeit der dadurch erhaltenen Blausäure eine bedeutend grössere ist, als von derjenigen, welche durch Verdünnen der Gay-Lussac'schen wasserleeren Säure erhalten wird. Diesen merkwürdigen Umstand hatte man sich nun dadurch zu erklären gesucht, dass man annahm, es werde der Blausäure durch die Entwässerung beim Gay-Lussac'schen Verfahren der Impuls zu einer baldigen Zersetzung gegeben, so dass man also voraussetzen musste, dass, sobald man dabei das Chlorcalciumrohr weglassen würde, die erhaltene wässerige Blausäure dieselbe Beständigkeit wie jene zeigen müsste, und umgekehrt, dass die aus Blutlaugensalz dargestellte wasserfreie Blausäure, derselben leichten Zersetzbarkeit unterworfen sein würde. Bussy und Buignet stellten daher versuchsweise gleichzeitig aus Cyanquecksilber und aus Blutlaugensalz wasserleere Blausäure dar und setzten von jeder derselben eine Probe dem directen Sonnenlichte aus, nachdem sie vorher je mit 9 Th. Wasser verdünnt worden waren. Hierbei zeigte sich nun, dass die nach Gay-Lussac dargestellte Säure schon nach 5 Minuten sich gelb und dann braun färbte und dass, nachdem sie nach einstündiger Belichtung bis zum anderen Tage im Dunkeln aufbewahrt worden war, sie sich unter Bildung schwärz-

licher Flocken vollständig zersetzt hatte, so dass weder Blausäure noch eine Verbindung derselben mehr darin nachweisbar war. Die aus Blutlaugensalz bereitete Blausäure war dagegen während dieser Zeit unverändert geblieben und liess erst nach Verlauf von 4 Wochen eine gelbe Färbung wahrnehmen, welche allmälig sich verdunkelte, so dass nach abermals 2 Wochen die nämliche vollständige Zersetzung eintrat, wie sie bei der Gay-Lussac'schen am anderen Tage schon bemerklich gewesen war. — Zwei andere Proben der beiden obigen Blausäuren, in gleicher Weise verdünnt, waren zu gleicher Zeit nur im Dunkeln aufbewahrt worden und hatten so eine bedeutend grössere Beständigkeit gezeigt, aber immerhin erfolgte die nach wenigen Wochen eintretende Zersetzung der Gay-Lussac'schen Säure, um ein Erhebliches früher, als bei der anderen. — Hierdurch ist also dargethan, dass die Entwässerung der Blausäure nicht die Schuld allein trägt, an der leichten Zersetzbarkeit der nach Gay-Lussac bereiteten, ja es ist wahrscheinlich gemacht, dass dieselbe vielleicht gar keinen Einfluss auf die Beständigkeit der Blausäure ausübt. (Vielmehr dürfte als Grund für die grössere Haltbarkeit der aus Ferrocyankalium dargestellten Blausäure, der Gehalt an Spuren von Ameisensäure gelten.)

Ein bemerkenswerther Umstand ist es ferner, dass bei Befolgung der Vorschrift von Gay-Lussac nur $^2/_3$ der nach der Formel: $HgCy + HCl = HgCl + HCy$ zu erwartenden Blausäure in der Praxis erhalten werden können. Bussy und Buignet unterwarfen daher den Retortenrückstand einer Untersuchung, nachdem, wie immer, die Destillation so lange fortgesetzt worden war, als es das in der Entwässerungsröhre zerfliessende Chlorcalcium zuliess. — Der Rückstand war flüssig und enthielt trotzdem, dass zuletzt bei 100° C. destillirt worden war, noch viel Blausäure neben einer solchen Quantität gelösten Quecksilberchlorids, dass entschieden davon vielmehr in Lösung war, als das vorhandene Wasser allein zu lösen fähig war. Es schien sonach das Quecksilberchlorid und die Blausäure in einer gewissen Beziehung zu einander zu stehen, was auf experimentellem Wege denn auch entschieden dargethan werden konnte. Wenngleich wasserfreie Blausäure und Quecksilberchlorid gar keinen gegenseitigen Einfluss zeigen, so ist doch die Blausäure, wenn zugleich Wasser vorhanden ist, ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für den Sublimat und erhitzt man eine solche

Lösung, so bemerkt man, dass durch das Hinzukommen des Quecksilberchlorids der Siedepunct der wässerigen Blausäure erheblich gestiegen ist. So wurde z. B. von einer Mischung aus 1 Th. Blausäure und 4 Th. Wasser ein gleiches Gewicht Quecksilberchlorid unter Freiwerden von Wärme mit Leichtigkeit aufgelöst und der Siedepunct der Flüssigkeit war dadurch von 44° auf 55° C. erhöht worden. Es scheint dieser Einfluss von keinerlei Umsetzung, sondern nur von sogenannter adhäsiver Verwandtschaft bedingt zu sein; denn bei einem vorsichtigen Eindunsten jener Flüssigkeit im Vacuum über Aetzkalk wurde als Rückstand nur Quecksilberchlorid wieder erhalten. Es ist diese adhäsive Verwandtschaft des Sublimats zur Blausäure so gross, dass durch letztere, wie bekannt, sogar Calomel in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber zerlegt wird. Bei der weiteren Untersuchung des obigen Retortenrückstandes wurde nur noch eine geringe Quantität Ammoniak gefunden, (so viel, dass zu dessen Bildung nur etwa 2 von den 33 Proc. Blausäure, welche im Destillat vermisst wurden, aufgegangen sein konnten.) Dieses Ammoniak war als Salmiak an Quecksilberchlorid gebunden (als Alembrothsalz $= H^4NCl, HgCl$) in der Flüssigkeit enthalten und es blieb daher nach dem Eindampfen derselben, nachdem vorher mittelst Aether sämmtliches Quecksilberchlorid entfernt worden war, dieses Salz als Rückstand. (Dass sich bei der Darstellung von Blausäure nach Gay-Lussac's Vorschrift Alembrothsalz bilde, hat schon Vauquelin nachgewiesen. *S. Journ. de Pharm. T. IV. p. 513.*)

Indem nun Bussy und Buignet als Ursache des Deficits an Blausäure im Destillate, die grosse Verwandtschaft des Sublimats zur Blausäure kennen gelernt hatten, lag es ihnen nahe, nach einem Mittel zu suchen, welches diese Verwandtschaft aufheben könnte und so brachten sie denn bei einer Destillation von Blausäure nach dem Verfahren von Gay-Lussac in das Entwickelungsgefäss eine dem angewandten Cyanquecksilber äquivalente Menge Salmiak. Nachdem auf diese Weise so lange destillirt worden war, als es das Chlorcalcium zuliess, wurden im Destillate 95 Proc. der berechneten Blausäure gefunden, während bei einer gleichzeitig ausgeführten Destillation, bei welcher eine entsprechende Quantität Sublimat anstatt des Salmiaks angewandt worden war, die Menge der im Destillat enthaltenen Blausäure nur 53,7 Proc. der zu erwartenden betrug. Es ist sonach in der That der

Salmiakzusatz zu dem Gemisch von Cyanquecksilber und Salzsäure ein treffliches Mittel, um die Ausbeute an Blausäure zu vermehren. Nicht nur, dass der Salmiak die Einwirkung des sich bildenden Sublimats auf die Blausäure aufhebt, ist hierbei in Betracht zu ziehen, sondern hauptsächlich auch der Umstand, dass er eine dem Quecksilberchlorid ganz entgegengesetzte Wirkung auf die Expansion der Blausäure ausübt. Denn wendet man z. B. bei der Destillation eines Gemisches aus 10 Th. Blausäure und 90 Th. Wasser (welches anfänglich den Siedepunct = 57° C. besitzt) einen Zusatz von 50 Th. Salmiak an, so bemerkt man schon bei 45° C. ein Sieden der Flüssigkeit und leitet man dabei die entweichenden Dämpfe durch ein Chlorcalciumrohr, so findet man im Moment, wo der Siedepunct auf 100° C. gestiegen ist, dass in der Vorlage 9,35 Th. wasserfreie Blausäure und im Chlorcalciumrohre 1,60 Th. Wasser enthalten sind, während da, wo ohne Zusatz von Salmiak destillirt wurde, im Recipienten 9,20 Th. Blausäure und in der Entwässerungsröhre 5,50 Th. Wasser vorhanden waren. Ein noch günstigeres Resultat gab bei einem gleichen Experiment die Anwendung des Chlorcalciums, die Einführung desselben beim Gay-Lussac'schen Verfahren hatte jedoch nur einen mangelhaften Erfolg, da durch dasselbe der Einfluss des Quecksilberchlorids auf die Blausäure nicht gleichzeitig aufgehoben wird.

Bussy und Buignet, durch diese Beobachtungen angeregt, stellten nun noch eine lange Reihe sorgfältiger Untersuchungen an, über den Einfluss verschiedener Substanzen auf die Tension der Blausäure. Hierbei zeigte sich, dass dieselbe am meisten durch einen reichlichen Zusatz wasserfreien Chlorcalciums unterstützt werde, dagegen durch das Quecksilberchlorid der Siedepunct am stärksten erhöht werde. Als Zwischenglieder dieser beiden Extreme sind folgende Verbindungen in der gegebenen Reihenfolge anzusehen: Chlormagnesium, Chlorstrontium, kryst. Chlorcalcium, kryst. schwefelsaures Manganoxydul, kryst. schwefelsaures Cadmiumoxyd, Chlornatrium, Bittersalz, Zinkvitriol, Chlorbaryum, Zucker, Bleizucker, Seignettesalz, salpetersaures Natron, Salmiak, Eisenvitriol (hier ist fast kein Einfluss auf den Siedepunct mehr bemerklich; durch die Folgenden wird es erhöht, jedoch in weit geringeren Graden, als durch den Sublimat), salpetersaure Magnesia und Kali, Citronsäure, Jodkalium und salpeter-

saures Ammoniak. Wenn man diese Reihe betrachtet, erkennt man leicht, dass der eigenthümliche Einfluss auf den Kochpunct der wässerigen Blausäure nicht durch die verschiedene Affinität jener Salze u. s. w. zum Wasser allein erklärt werden kann (dann müsste man die salpetersaure Magnesia und die Citronsäure eher unter den Beförderern der Expansionsneigung der Blausäure erwarten und umgekehrt den Bleizucker in der letzten Gruppe.) Merkwürdig ist noch dabei die Erscheinung, dass folgende Substanzen: Chlorcalcium, Kochsalz, Salmiak, Zucker und hauptsächlich das schwefelsaure Manganoxydul die Fähigkeit besitzen, bei reichlichem Zusatze, die Blausäure ziemlich concentrirt aus ihrer wässerigen Lösung als aufschwimmende Schicht abzuscheiden. Dies erinnert lebhaft an die Ausscheidung des Weingeistes aus Wein u. s. w. durch Zusatz von kohlensaurem Kali und man ist wohl berechtigt, die Blausäure in ihrem Verhältniss zu den erwähnten Verbindungen analog dem Alkohol zu betrachten, welcher auch eine sehr verschiedene adhäsive Verwandtschaft zu den verschiedenen Substanzen zeigt und in seiner Mischung mit Wasser für gewisse Stoffe eine Lösungsfähigkeit besitzt, welche weder dem Wasser allein, noch dem absoluten Alkohol in annähernder Weise zukommt. (*Journ. de Pharm. et de Chim.*)

Weinhold.

Verbindung von Cyanamid und Aldehyd.

Nach C. A. Knop löst Aldehyd Cyanamid auf und verwandelt sich mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 24 Stunden in einen festen Körper, der mit Copalharz Aehnlichkeit hat. Er löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und wird daraus durch Aether in weissen amorphen Flocken gefällt, die beim Trocknen wieder ein gelbliches sprödes Harz liefern. Die Analyse des so gereinigten Körpers führte zu der Formel $C^{18}H^{14}N^{6}O^{2}$.

Die Reaction findet demnach so statt, dass 3 Mol. Cyanamid sich mit 3 Mol. Aldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigen, nach folgender Gleichung.

$$3\,(C^{2}N, H^{2}N) + 3\,C^{4}H^{4}O^{2} = C^{18}H^{14}N^{6}O^{2} + 4\,HO.$$

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 253—255.*) *G.*

Holzessig

in rohem Zustande mit theerigen Theilen vermischt, empfiehlt Friedrich gegen die Kesselsteinbildung. Man setzt dem Speisewasser im Vorwärmer nur so viel zu, dass Lackmuspapier kaum davon geröthet wird. (*Gewebebl. für das Grossh. Hessen. 1865. I.*) *B.*

Einwirkung von Chlor auf Methyl.

C. Schorlemmer setzte ein Gemisch gleicher Raumtheile von Chlor und Methyl in wohlverstopften Flaschen bei einer Temperatur von 5⁰ dem zerstreuten Tageslichte aus. Die nach kurzer Zeit entstehenden öligen Tröpfchen verflüchtigen sich grösstentheils schon bei einer Temperatur von 15⁰ und geben, nachdem man die zugleich gebildete Salzsäure durch eine schwache Auflösung von Natron entfernt hat, bei vorsichtiger Destillation ein zwischen 11⁰ und 12⁰ siedendes Product, welches Aethylchlorür ist. Wird der Rückstand weiter destillirt, so steigt der Siedepunct schnell bis auf 60⁰ und bei 70⁰ ist fast die ganze Menge übergegangen. Dieses zweite Product siedet nach der Rectification zwischen 62⁰ und 65⁰ und hat die Zusammensetzung des einfach gechlorten Aethylchlorürs.

Dieser Versuch zeigt, dass das niedrigste Glied aus der Reihe der Alkoholradicale sich bei Einwirkung von Chlor ebenso verhält, wie seine Homologen Aethylamyl und Amyl, und es scheint durch diese Bildung von Chloräthyl und Aethyl der Weg gebahnt zu sein, aus dem einfachsten Kohlenwasserstoffe, dem Sumpfgase, die ganze Reihe seiner Homologen aufzubauen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 76—79.*) *G.*

Wirkung des Zinks auf eine Mischung von Methyljodür und Methyloxalat.

Frankland beschrieb neuerdings ein Verfahren, welches Leucinsäure durch Synthese zu liefern verspricht, indem in der Oxalsäure 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Aethyl ersetzt wird. Die Beziehung zwischen diesen beiden Körpern drückt er durch die Formel aus:

$$C^4 \begin{cases} O^2 \\ O^2 \\ O^2H \\ O^2H \end{cases} \qquad C^4 \begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ O^2 \\ O^2H \\ O^2H \end{cases}$$

Oxalsäure Leucinsäure.

Er bewirkte die Substitution, indem er Zinkäthyl auf Oxaläther reagiren liess. Seitdem haben Frankland und Duppa gefunden, dass der Process sich vereinfacht, wenn man Oxaläther mit einer Mischung von Jodäthyl und Zink in äquivalenten Verhältnissen erwärmt. Die Operation ist beendigt, wenn das Gemenge eine feste Masse von harzartigem Aussehen bildet, die dann mit Wasser destillirt eine beträchtliche Menge Leucinäther liefert.

Dieses Verfahren lässt sich auf eine grosse Zahl ähnlicher Reactionen mit den Homologen des Oxaläthers und Jodäthyls anwenden. So hat man zahlreiche Säuren der Milchsäurereihe erhalten. Eine dieser Säuren, Dimethoxalsäure, welche Gegenstand dieser Notiz ist, wird erhalten, wenn 2 Aeq. Methyljodür mit 1 Aeq. Methyloxalat gemischt in Contact gebracht werden, mit amalgamirtem Zink im Ueberschuss in einem Apparate, der die Dämpfe immer wieder zurücksteigen lässt.

Man erhitzt 25 Stunden lang auf 70⁰ bis 100⁰, das Gemenge bildet eine gelbliche harzige Masse, die mit Wasser destillirt wird. Es geht Methylalkohol über, der Rückstand enthält, ausser überschüssigem Zink, Zinkjodür, Zinkoxalat und das Zinksalz der neuen Säure. Man löst in Wasser, kocht die Lösung mit einem Ueberschusse von Baryt, leitet einen Kohlensäurestrom hindurch, filtrirt und fällt das Jod durch feuchtes Silberoxyd. Die alkalische Flüssigkeit wird abermals saturirt, filtrirt und eingedampft, wobei man glänzende Nadeln von dimethoxalsaurem Baryt erhält, aus welchem die freie Säure dargestellt wird. Das Barytsalz hat die Formel:

$$C^4 \begin{cases} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ O^2 \\ O^2H \\ O^2Ba. \end{cases}$$

Die Dimethoxalsäure ist fest, weiss, krystallisirt in schönen Prismen, ähnlich denen der Oxalsäure, schmilzt bei 75,7⁰ und verflüchtigt sich langsam, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Sie sublimirt ziemlich schnell

bei 50⁰, setzt sich an eine kalte Fläche in schönen Prismen ab, destillirt bei etwa 212⁰ ohne Zersetzung. Sie ist eine starke Säure und bildet eine grosse Zahl theilweise krystallisirbarer Salze. Das Silbersalz, welches beim Erkalten der siedenden Lösung in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt, enthält:

$$C^4 \begin{cases} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ O^2 \\ O^2H \\ O^2Ag. \end{cases}$$

(*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Dimethylacetal, ein Bestandtheil des Holzgeistes.

Die bisher von Gmelin, Weidmann, Schweizer und Völkel angewandten Methoden, um die mannigfaltigen Bestandtheile des Holzgeistes zu isoliren, waren mehr oder weniger unvollkommen. Deshalb hat W. Dancer ein anderes Verfahren eingeschlagen und dabei das Dimethylacetal als Bestandtheil gefunden. (*Journ. Chem. Soc.* (2) *II.*)

Roher über Aetzkalk gut getrockneter Holzgeist wurde eine Zeit lang mit concentrirter Natronlauge im Destillirapparate mit aufrechtstehendem Kühler behandelt, um das essigsaure Methyloxyd zu zersetzen, was indess nicht völlig gelang. Das nachher aufgefangene Destillat wurde mit Chlorcalcium zur Bindung des Methylalkohols und hierauf mit zweifach-schwefligsaurem Natron zur Bildung des Acetons behandelt, die übrig bleibende Flüssigkeit aber von Neuem mit Natronlauge erhitzt, um den Rest des essigsauren Methyloxyds zu zerstören. Als hierauf das Destillat nochmals mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und dann destillirt war, wirkten weder Kalilauge noch Chlorcalcium auf das Uebergegangene weiter ein, und die so gewonnene Flüssigkeit kochte zwischen 55⁰ und 70⁰. Als man Natrium in sie eingelegte, entwickelte sich Wasserstoff und das Metall bräunte sich. Schliesslich resultirte nach einigen Destillationen über Natrium eine Flüssigkeit von 63⁰—64⁰ C. Kochpunct, acetalähnlichem Geruch, der Zusammensetzung $C^8H^{10}O^4$, spec. Gew. = 0,8787 bei 0⁰, 0,8503 bei 22⁰, 0,8476 bei 25⁰ C. und der Dampfdichte 3,165 (berechnet 3,114).

Die Zusammensetzung ist zu deuten als Dimethyl-

acetal $C^4H^4(C^2H^3)^2O^4$, eine Verbindung, die bekanntlich Wurtz zuerst auf anderem Wege darstellte und die völlig identisch ist mit der auf obige Weise gewonnenen. Der Kochpunct, den Kekulé und Limpricht in ihren Lehrbüchern dafür angeben, ist durch einen Druckfehler in Liebig's Annalen auf 55⁰ gesetzt, während Wurtz selbst 65⁰ angiebt. Der Gehalt des rohen Holzgeistes an Dimethylacetal ist schwankend, einige Proben enthielten im Liter 20, andere nur 10 Grm. Darnach ist der rohe Holzgeist ein Gemenge von Methylalkohol, Aceton, essigsaurem Holzäther und Dimethylacetal, das bisher angenommene Lignon oder der Xylit aber existirt nicht. (*Journ. für prakt. Chemie. Bd. 94. 8.*) *B.*

Neue Synthesen der Ameisensäure.

Richard L. Maly erzeugte Ameisensäure durch Einwirkung des eben freiwerdenden Wasserstoffs auf Kohlensäure, die in alkalischer Lösung vom Ammoniak auf das Natron übergeht.

I. In eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak wurde allmälig verdünntes (flüssiges) Natriumamalgam eingetragen; nachdem alles erzeugte Ammoniumamalgam sich unter Wasserstoffentwickelung wieder zersetzt hatte, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, destillirt, das saure Destillat mit NaO, CO^2 neutralisirt und abgedampft, worauf die erhaltene Salzmasse in wenig Wasser gelöst salpetersaures Silberoxyd und Sublimat beim Kochen reducirte, mit HO, SO^3 Kohlenoxydgas entwickelte u. s. w. Das Destillat einer neuen Darstellung wurde mit PbO, CO^2 heiss neutralisirt; das Filtrat zeigte beim Abdampfen eine schöne Krystallisation von feinen, seidenglänzenden Nadeln, die in allen Eigenschaften mit dem ameisensauren Bleioxyd übereinstimmten.

0,4465 Grm. dieses Bleisalzes gaben 0,454 Grm. PbO, SO^3 = 0,31015 Grm. Blei = 69,5 Proc. Blei. Das PbO, C^2HO^3 verlangt 69,7 Proc Pb.

Die Bildung der Ameisensäure aus H und C^2O^4 lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$2\,H^4NO, C^2O^4 + 2\,Na = 2\,H^3N + 2\,NaO + 2H + C^2O^4 = 2\,H^3N + NaO, HO + NaO, C^2HO^3.$$

II. Trägt man in eine heisse Kalilauge ein Gemenge von Zinkpulver und kohlensaurem Zinkoxyd, so addirt sich der eben freiwerdende Wasserstoff ebenfalls zu dem

in Bildung begriffenen kohlensauren Kali und liefert (obgleich nur sehr wenig) ameisensaures Kali.

Man sieht hieraus genau die Bedingungen zur Synthese der Ameisensäure, nämlich:

1. nascirender Wasserstoff, 2. Kohlensäure im Momente der Uebertragung, 3. Gegenwart einer kräftigen Basis. In diesem Sinne interpretirt sich auch der erste Versuch dieser Art von Kolbe und Schmitt, (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119. p. 251*), welche Kalium unter einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten und mit Kohlensäure gefüllten Glasglocke ausgebreitet liessen.
(*Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Math.-nat. Classe. LI. Bd. III. H. Jahrg. 1865, März. II. Abth. S. 244—246.*)

H. Ludwig.

Ueber neue lösliche Fermente.

Wenn in einer Rohrzuckerlösung Schimmelbildung eintritt, so findet bekanntlich eine Intervertirung (Modificirung) des Zuckers statt, eben so wenn Hefe oder nach Mitscherlich das von Hefe abfiltrirte Wasser mit Zuckerlösung vermischt wird. Die Substanz, welche im Fall der Schimmelbildung als Ferment auftritt, hat A. Béchamp (*Compt. rend. 59.*) zu isoliren versucht und sie mit dem Namen Zymase belegt. Dieselbe ähnelt in ihrer Wirkung derjenigen der Diastase auf Stärkemehl, aber sie macht keinen Stärkekleister flüssig und verwandelt ihn weder in Dextrin, noch in Zucker. Bei 60—70° wird ihre Fermentationskraft völlig zerstört.

Dass die nicht grünen, aber sonst gefärbten Pflanzenbestandtheile die Rolle eines Ferments nach einer älteren Bemerkung Dumas' spielen können, führte Béchamp auf die Vergleichung der Schimmelbildungen mit dergleichen Pflanzenbestandtheilen und veranlasste ihn zu Versuchen, die Zymase auch in den letzteren aufzusuchen, um zu sehen, ob sie mit der in den Schimmelbildungen vorhandenen identisch oder nur analog sei. Das Verfahren für die Isolirung der Zymase war dasselbe, welches Payen und Persoz für die Gewinnung der Diastase empfohlen haben: Ausziehen mit Wasser, Fällen durch Alkohol, Lösung des mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlags in Wasser und Wiederfällung mit Alkohol. Um nachzuweisen, dass ein Pflanzenbestandtheil, z. B. Blumenblätter, Zymase enthalte, zerquetscht man ihn, presst den Saft aus und setzt von die-

sem die eine Hälfte zu einer Rohrzuckerlösung von bekanntem Gehalt, welche bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt, die andere kocht man auf und setzt sie zu einer ganz gleichen Rohrzuckerlösung. In beiden wird sogleich die Ablenkung im Polarisationsapparate ermittelt und dann lässt man beide (nach Zusatz von 2 Tropfen Kreosot zu jeder) stehen. Nach Verlauf von einigen Tagen bemerkt man, dass in der mit aufgekochtem Saft versetzten Zuckerlösung die Ablenkung constant bleibt, in der andern aber vermindert sie sich schnell und geht zuletzt nach links über.

Ein Saft aus den Blumenblättern von *Robinia viscosa* (10 C.C.) mit 20 Grm. Zucker und Wasser auf 100 C.C. Volum gebracht, zeigte in dem nicht gekochten Theil eine Verminderung der Drehung von 29,52⁰ rechts, auf 28,8⁰ r. in 24 Stunden, auf 4,8⁰ links nach 20 Tagen. Der Saft aus den rothen Bracteen der *Bougaivillea spectabilis* vermindert unter gleichen Bedingungen wie vorher die Ablenkung von 14,7⁰ r. auf 11,52⁰ r. in 72 Stunden. Der Saft der Blumenblätter von *Papaver Rhoeas* reducirte die Ablenkung in 14 Tagen von 29,04⁰ r. auf 9,6⁰ r.

In der Vermuthung, dass die Früchte ebenfalls, wie die Blumenblätter, ein Ferment enthalten möchten, hat Béchamp mehrere derselben in dieser Hinsicht untersucht und ist nach vielem fruchtlosen Bemühen doch in den Früchten des weissen Maulbeerbaums auf das gesuchte Ferment gestossen. Dieses ist besonders merkwürdig, weil es gleichzeitig die Eigenschaften des Ferments der Blumenblätter und die der Diastase besitzt. Es modificirten 0,08 Grm. feuchtes Ferment die Lösung von 10 Grm. Rohrzucker von 14,7⁰ r. Ablenkung in 36 Stunden 3,84⁰ r. und in 6 Tagen auf 4,8⁰ links. Von der Diastase unterscheidet sich das Maulbeerfrucht-Ferment durch viel grössere Langsamkeit in Bezug auf die Verwandlung der Stärke in Zucker. In Betreff dieser differirenden Eigenschaften schlägt Béchamp für das Maulbeerferment einen besonderen Namen vor und nennt es Morozymase. Da er aber auch bemerkt haben will, dass die Wirkung des Ferments aus den Blumenblättern und Bracteen viel langsamer sei, als die Zymase aus den Schimmelbildungen, so bezeichnet er die vorgenannte mit dem Namen Anthozymase.

Es giebt demnach dreierlei Zymase-Fermente, von denen Béchamp die Morozymase, auf die oben erwähnte

Art gewonnen, auf kleine Platten gestrichen und völlig an der Luft getrocknet, lange Zeit aufbewahrt hat, ohne dass sie ihre Wirkung verlor. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 95. 2 u. 3.*) *B.*

Ueber die calorischen Erscheinungen bei der Alkoholgährung.

Béchamp citirt bei Gelegenheit der Mittheilungen von Berthelot über diesen Gegenstand eine Stelle aus seinen Vorlesungen, durch welche er zu zeigen beabsichtigt, dass er schon früher durch Schlussfolgerungen zu der Ansicht geführt worden ist, dass sich bei der Gährung Wärme entwickeln muss. 9 Kilogrm. Zucker, 36 Kilogrm. Wasser und 2250 Grm. Presshefe (ungefähr = 400 Grm. bei 100⁰ getrocknet) waren in Gährung. Die Temperatur betrug zu Anfang 18⁰, die der umgebenden Luft 25⁰. 12 Stunden nachher beobachtete man mittelst eines sehr empfindlichen Maximum- und Minimum-Thermometers eine Temperatur von 33⁰, während die des Locals nur 25⁰ betrug. Diese Entwickelung von Wärme ist nöthig und kann vorausgesehen werden; denn während des Lebens des Alkoholferments innerhalb der Zuckerlösung findet, wie während jeder normalen Existenz aller organisirten Wesen, eine chemische Reaction statt, welche sich durch das Auftreten von Zersetzungsproducten und durch eine entsprechende Wärmeentwickelung manifestirt. (*Compt. rend. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 31.*) *B.*

Ueber die Weingährung.

A. Béchamp hat im weiteren Verlauf seiner schon früher mitgetheilten Beobachtungen über die Weingährung seine Forschungen über den Ursprung der Fermente des Weins fortgesetzt. (*Compt. rend. 59.*)

Die Mittheilungen darüber verbreiten sich auch über die von Maumené in Zweifel gezogene Annahme Béchamps, dass die vorhandenen verschiedenen Fermente Theil haben an dem Bouquet des bei der Gährung entstehenden Products.

Zunächst also bestätigte Béchamp seine früheren Beobachtungen über die Anwesenheit verschieden gestalteter Fermente in abgegohrenem Wein, nämlich der sphärischen und elliptischen Körperchen und der lang

ausgezogenen Individuen. Hierauf überzeugte er sich durch seine Versuche und Experimente, dass die Luft, um den Gährungsprocess einzuleiten, durchaus nicht erforderlich ist, wie Gay-Lussac behauptet, sondern dass die Trauben auf ihrer äusseren Oberfläche, ferner auf den Stielen und Kämmen die normalen Fermente mit sich führen, dass aber die Stiele, Kämme und trocknen Trauben accidentelle Fermente anderer Art tragen, die andere Organismen und möglicher Weise solche für die Weingährung unheilvolle entstehen lassen.

Dass in der That die Keime oder Fermente auf der reifen Beerenoberfläche sitzen, lässt sich leicht erkennen, wenn man von der letzteren die wachsartige Hülle abkratzt und unter dem Mikroskop beobachtet.

Es darf also bei der Weinbereitung unbeschadet des regelmässigen Beginns und Verlaufs der Gährung der Zutritt der Luft von Anfang bis zu Ende ganz abgesperrt werden, wenn es sich etwa zeigen sollte, dass von einem gewissen Zeitpuncte ab derselbe für den zu bildenden Wein gefährlich wird, und wenn etwa die nöthigen Fermentkeime aus der Luft erwartet werden müssten, weil die gebildeten Trauben sie nicht besassen. Aber dann läuft man Gefahr, ausser diesen Keimen auch noch andere in den Saft hinein zu bekommen, die zwar auch alkoholische Gährung veranlassen, weiterhin aber zu den unter den Krankheiten des Weins beschriebenen Erscheinungen führen.

Béchamp beharrt noch jetzt Maumené gegenüber darauf, dass die sich entwickelnden Organismen im filtrirten, unfiltrirten, und durch Thierkohle entfärbten Most derselben Traube ungleich sind und in Folge dessen Weine von verschiedenem Bouquet und Geschmack entstehen. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 95. 4.*) *B.*

Die Frage über die Assimilation des Stickstoffs aus Ammoniaksalzen während der alkoholischen Gährung, welche von Millon gegen Pasteur verneint, von Duclaux dagegen bejaht war, hatte eine Erwiederung Millon's, welche die Sorgfalt von Duclaux bemängelte, hervorgerufen. Gegen diese Erwiederung tritt Duclaux von Neuem für seine früheren Angaben in die Schranken und sucht sie durch ein wieder-

holtes quantitatives Experiment zu rechtfertigen. (*Compt. rend. 59.*)

Duclaux hat neuerdings die Lücke in seinen früheren Versuchen ausgefüllt, indem er den directen Verbleib des Stickstoffs vom zerlegten Ammoniaksalz in den Albuminstoffen des Gährungsrückstandes nachgewiesen. Der Verlauf des Experimentes war folgender.

Es wurden 40 Grm. Candiszucker, 15 Grm. (= 2,501 trockne) frische Bierhefe, 1 Grm. weinsaures Ammoniak und 500 Grm. Wasser in Gährung versetzt, so dass die entweichende Kohlensäure durch einen Kugelapparat mit verdünnter Schwefelsäure passiren musste, etwa mit der Geschwindigkeit von 3 C.C. pro Minute.

Als die Flüssigkeit nach 7 Tagen abgegohren hatte, destillirte man die verdünnte Schwefelsäure des Kugelapparats mit Magnesia und bestimmte das in titrirter Schwefelsäure aufgefangene Destillat mit Kalkwasser aus, wobei sich ergab, dass die Schwefelsäure keine Spur Ammoniak aufgenommen hatte.

Von dem Ammoniakgehalt (0,282 Grm.) des angewandten weinsauren Salzes fanden sich bei der Destillation der abgegohrenen Flüssigkeit über Magnesia noch 0,084 Grm. unzersetzt vor, es waren also 0,198 Grm. H^3N = 0,106 Gramm Stickstoff verschwunden und diese waren in den übrigen Bestandtheilen des Gährungsrückstandes zu suchen. Zu diesem Zwecke analysirte Duclaux die Hefe wieder, von welcher er vorher den Stickstoffgehalt ermittelt hatte und weiterhin auch die in Lösung befindlichen Albuminstoffe. Die letzteren sind nicht direct abscheidbar, sondern man muss am besten die Flüssigkeit mit Ueberschuss von Magnesia eindampfen, den pechartigen Rückstand damit durchkneten und langsam Tage lang trocknen, dann bestimmt man den Stickstoff darin leicht.

Die Hefe, welche in obigem Versuche angewendet worden, hatte einen Stickstoffgehalt vor der Gährung von 0,215 Grm., nachher von 0,148 Grm. Die Albuminstoffe enthielten 0,170 Grm. Stickstoff. Es ergab sich also als Summe des letzteren 0,318 Grm. Es hätten aber 0,215 + 0,106 = 0,321 Grm. erhalten werden sollen. Das Deficit ist sehr unbedeutend, und das Resultat bestätigt also die Behauptung Pasteur's und Duclaux's, dass der grösste Theil des Stickstoffs aus dem weinsauren Ammoniak zur Bildung von Eiweissstoffen assimilirt wurde. (*Journ. f. prakt. Chemie Bd. 95. 4.*) *B.*

Kupfer im Biere.

Fr. Stolba in Prag hat bei Gelegenheit von Versuchen über die Zusammensetzung der Prager Biere, die Beobachtung gemacht, dass die Asche einiger derselben mitunter sehr merkliche Quantitäten von Kupfer enthält. Dieses Vorhandensein von Kupfer erklärt sich leicht daraus, dass das Bier grösstentheils in kupfernen Braukesseln gebraut wird, welche der Würze eine bedeutende Oberfläche darbieten. Die sauer reagirende Würze löst das an der Oberfläche befindliche Kupferoxyd sehr leicht auf, und auf diese Weise gelangt das Kupfer ins Bier, in welchem es vielleicht als phosphorsaures Kupferoxyd vorkommen dürfte.

Um sich von dem Kupfergehalt eines Bieres zu überzeugen, braucht man nur 1000 Gran desselben in einer Platin- oder auch Porcellanschale einzudampfen und den Rückstand zu veraschen. In der Asche, deren Gewicht gewöhnlich 0,5 bis 0,6 Gran beträgt, lässt sich das Kupfer mit Leichtigkeit nachweisen. Am schnellsten und selbst in einer sehr geringen Quantität geschieht dies in folgender Weise:

Man nimmt einen etwa 3 Zoll langen und eben so breiten Streifen feinen Filtrirpapiers, taucht es in das Bier und lässt dieses über einer kleinen Weingeistflamme eintrocknen, taucht abermals in das Bier, lässt es wieder eintrocknen und wiederholt dies im Ganzen etwa 5 Mal. Schliesslich wickelt man den Papierstreifen um einen blanken Eisendraht und verbrennt ihn an demselben. Die erhaltene Asche wird mit ihrem halben Volumen reinen sublimirten Salmiaks innig gemengt, mit Wasser zu einem dicken Brei angemacht und dieser in den äussersten Saum der Spiritusflamme gebracht.

Man fasst nun den Brei ganz einfach, indem man das Ende eines dünnen biegsamen Eisendrathes zu einem etwa hanfkorngrossen Klümpchen zusammenrollt, und diesen in den Brei bringt. Die geringste Spur Kupfer verräth sich dadurch, dass die Flamme azurblau gefärbt wird.

Es ist jedoch nothwendig, sich zu überzeugen, dass sowohl das Papier, als auch der Salmiak kupferfrei ist; dies geschieht, indem man etwas von dem Papiere verascht und die Asche mit dem Salmiak gemengt in gleicher Art prüft; ferner ist es nöthig, dass die Dille der Weingeistlampe von verzinntem Eisenblech und nicht von Messing sei. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94. 2.*) *B.*

Digitized by Google

V. Literatur und Kritik.

Flora Europaea Algarum aquae dulcis et submarinae auctore Ludovico Rabenhorst. Sectio II. Algas phycochromaceas complectens cum figuris Generum omnium xylographice impressis. Lipsiae, apud Eduard Kummer. 1865. gr. 8. 295 S. Text und 24 S. Index.

Der Verfasser hat in diesem Werke die II. Classe der europäischen Algen: *Phycochromophyceae*, zusammengestellt. Voran die Umschreibung der Classe, dann einen *Conspectus ordinum et familiarum*.

Ordo I. *Cystiphorae*, die Familie der *Chroococcaceae*.

Ordo II. *Nematogenae* mit 5 Familien, als da sind: *Oscillatoriaceae, Nostochaceae, Rivulariaceae, Scytonemaceae* und *Sirosiphoniaceae*.

Der *Conspectus generum* ist durch folgende Bilder erläutert: Die *Chroococcaceae* durch: *1. Chroococcus turgidus, virescens* und *macrococcus. 2. Gloeocapsa polydermatica. 3. Aphanocopsa parietina. 4. Microcystis olivacea. 5. Anacystis marginata. 6. Polycystis (Microcystidis). 7. Clathrocystis aeruginosa. 8. Coelosphaerium Kützingianum. 9. Polycoccus punctiformis. 10. Gomphosphaeria aponina. 11. Merismopedia Kützingii. 12. Synechoccus aeruginosus, brunneolus et elongatus. 13. Glocothece confluens. 14. Oncobyrsa rivularis. 15. Hamalococcus* und *16. Aphanothece microscopica et prasina.*

Aus der II. Ordnung *Nematogenae* folgen die *Oscillariaceae* mit den Abbildungen von *Vibrio, Spirillum, Spirochaeta, Leptothrix, Hypheothrix, Spirulina, Beggiatoa, Oscillaria, Phormidium, Chthonoblastus, Lynbya, Chamaesiphon, Hydrocoleum, Dasygloea, Symploca, Inactis, Entothrix* und *incertae sedis Agonium centrale.*

Die *Nostochaceae* zeigen die Abbildnngen von: *Nostoc, Hormosiphon, Anabaena, Spermosira, Nodularia, Cylindrospermum, Sphaerozyga, Limnochlide* und *incertae sedis: Chaetococcus violaceus.*

Die Familie der *Rivulariaceae* mit Abbildungen folgender Geschlechter: *Gloiotrichia, Rivularia, Limnactis, Zonotrichia, Dasyactis, Inomeria, Capsosira, Merizomyria, Mastrigothrix, Mastigonema, Amphithrix, Schizosiphon* und *Geocyclus.*

Die Familie der *Scytonemaceae* giebt folgende Bilder: *Diplocolon, Scytonema, Drilosiphon, Tolypothrix, Arthronema, Arthrosiphon, Symphyosiphon, Porphyrosiphon, Schizothrix.*

Die letzte Familie der *Sirosiphoniaceae* wird bildlich dargestellt durch die Gattungen: *Hopalosiphon, Mastigocladus, Fischera* *), *Sirosiphon* und *incerta sedis Stigonema (clavatum).*

Wenn auch diese Bilder nur Xylographien sind, so ist doch die Einrichtung eine lobenswerthe, indem man jede europäische

*) Die Gattung *Fischera* existirt schon lange unter den Phanerogamen und muss daher einen andern Namen erhalten.

Alge aus den vorgetragenen Familien mit Leichtigkeit vergleichen und die Gattung bestimmen kann.

Zur Bestimmung der Arten folgt dann eine synoptische Aufzählnng mit den Diagnosen der verschiedenen Autoren von pag. 29 bis 291. Von pag. 292—295 sind noch als Addenda zum Einreihen in den Text nachgetragen: *Hypheothrix tenuissima Rabenh., Spirulina versicolor Cohn, Oscillaria nigro-viridis Thw., O. subuliformis Thw.* nnd *O. insignis Thw.*, ferner: *Hydrocoleum fusco-luteum Al. Braun, H. lacustre ejusd., H. tinctorium ejusd., H. oligotrichum Al. Br., H. calcilegum ejusd.* Auch eine neue Gattung: *Trichormus Allman* mit der Species *T. incurvus Allm.* wird als zweifelhaftes Genus anfgeführt. Als dem Verfasser nnbekannt sind: *Sphaerozyga Broomei Thw., Sph. Berkeleyana ejusd.* und *Spermosira Harveyana Thw.* anzuführen.

Für den Algenfreund kann dieses Werk bestens empfohlen werden, auch die neuesten Forschungen sind benutzt. Die lateinische Sprache hat jedenfalls den Vorzug durch die Präcision nnd Kürze nnd ohnedem kann der Inhalt von allen Europäern verstanden werden, das ist auch gewiss die Absicht des Verfassers.

Blankenburg, im October 1865. E. Hampe.

Flora von Soest. Bearbeitet von Professor K. Koppe und Seminarlehrer W. Fix. Als zweite Auflage der von Professor Koppe früher herausgegebenen Schrift: Standorte der in und um Soest wachsenden Pflanzen. Nasse'sche Verlagshandlung in Soest. 1865.

In dem vorliegenden Büchelchen ist das frühere Verzeichniss in grösserer Ausdehnung zu einer Flora von Soest umgearbeitet worden.

In der Vorrede geben die Verfasser Auskunft über Grenze und Bodenverhältnisse des Gebiets, welche von der Stadt Soest ausgehen. Im Süden erstreckt sich das Florengebiet bis zu dem Haarstranggebirge und den dort hinziehenden sogenannten Haarweg zu einer Höhe von circa 800 Fuss über der Nordsee; im Norden ist der Lauf der Ahse, welche in den Teichen des Dorfes Lohne entspringt, bis zu ihrer Einmündung in die Lippe bei Hamm als Entfernung angenommen nnd im Osten und Westen wurde die Begrenzung von einer Meile Weges nicht überall streng eingehalten, was besonders von dem Orte Welver gilt.

Das Florengebiet umfasst demnach ganz die durch ihre Fruchtbarkeit bekannten Soester Börden, die sogenannte Niederbörde im Norden bildet ein Flachland und die Oberbörde im Süden nach der Haar hin hat einen mehr hügeligen Charakter. Vorherrschend ist Lehm-, hin nnd wieder in Thonboden übergehend, und Sandboden fehlt ganz. Diese Gleichförmigkeit der Bodenverhältnisse ist auch in dem Vegetationscharakter der Gegend bemerkbar; doch finden sich auch Stellen, wo ausnahmsweise Pflanzen erscheinen, die in dem übrigen Gebiete nicht mehr oder doch sehr vereinzelt vorkommen.

Bei Opmünden, Enkesen und Seringhausen, wo der Kleiboden mit Kalk gemischt: *Anemone ranunculoides, Adonis aestivalis, Corydalis cava* und *C. bulbosa, Fumaria Vaillantii, Alyssum calycinum, Viola hirta, Polygala comosa, Saponaria Vaccaria, Alsine tenuifolia, Malva Alcea, Geranium columbinum, Astragalus glycyphyllos,*

Medicago falcata, Caucalis daucoides, Campanula rapunculoides, Linaria spuria, Melampyrum arvense, Stachys annua, Scilla bifolia, Gagea lutea, Allium ursinum, Melica uniflora, Triticum caninum etc. Im Gebüsche bei Müllingen: *Actaea spicata, Orobus tuberosa, Genista anglica, Asperula odorata, Erica Tetralix, Cynanchum vincetoxicum, Cephalanthera ensifolia* etc. Bei Hüttingen, Ampen: *Nymphaea alba, Nuphar lutea;* Salzspring und Paradies: *Apium graveolens, Aster Tripolium, Cineraria palustris, Juncus Gerardi, Scirpus Tabernaemontanus, Festuca loliacea*, und bei Lohne: *Hippuris vulgaris.* Im Walde bei Welver und in den Sumpfwiesen: *Aconitum Lycoctonum, Phyteuma nigrum, Lysimachia nemorum, Gymnadenia conopsea, Epipactis palustris, Carex riparia.* An den Dämmen der Eisenbahn: *Lychnis viscaria, Dianthus Armeria* und *D. prolifer, Farsetia incana, Helichrysum arenarium, Artemisia campestris, Cirsium bulbosum* etc. Orobanchen finde ich keine aufgeführt und Orchideen sind nur in sehr wenigen Gattungen und Arten vertreten.

Unter den im Ganzen aufgeführten 410 Pflanzengattungen mit ihren 871 Arten finden sich wohl 1/3 Cultur- und Gartengewächse, eingeschleppte und verwilderte Pflanzen, so dass die wirklich wilden Pflanzen sehr zusammenschmelzen.

Von pag. 1—88 sind die Pflanzengattungen nach theilweise analytischer Methode vom Seminarlehrer Fix beschrieben und nach dem System von Linné, wie es in dem Taschenbuch der deutschen und Schweizer Flora von Koch befindlich, zusammengestellt. Die Beschreibungen sind im Allgemeinen dem Zwecke des Büchelchens entsprechend, und obschon sie meistens den Koch'schen Diagnosen entnommen, so entsprechen sie doch nicht immer denselben. Bei den entsprechenden Pflanzengattungen sind in den verschiedenen Classen auch mehrere dahin gehörige Familien nach ihren Kennzeichen beschrieben, wie: Cyperaceen, Gramineen, Asperifolien, Solaneen, Umbelliferen, Liliaceen, Juncaceen, Sileneen, Alsineen, Pomaceen, Amygdaleen, Ranunculaceen, Papaveraceen, Labiaten, Cruciferen, Leguminosen, Compositen, Orchideen, Amentaceen, Coniferen und Filices (Acotylen).

Die eigentliche Florula folgt nun in einer Zusammenstellung nach dem natürlichen System, wie es in Koch's Taschenbuch enthalten, geordnet; mit den Namen der Familien, der Gattungen und der Arten versehen, letztere noch mit sehr kurzen, kaum ausreichenden Diagnosen. Bemerkt sind auch Ausdauer, Blüthezeit, Fundorte und ob sie wild, verwildert, Garten- oder Culturpflanze ist.

Den Schluss macht ein lateinisches und deutsches Register der Gattungsnamen.

Im Allgemeinen hat das Werkchen für die Umgebung der Stadt Soest zum Gebrauche in der Schulanstalt, wo der Lehrer immer nachhelfen kann, einen nicht zu verkennenden Werth, aber störend wird es immerhin, besonders bei den Pflanzenarten, bleiben, dass die Verf. alle Autoren, welche die Pflanzen benannt haben, ignorirten.

Format und sonstige Ausstattung ist zweckmässig.

Dr. Löhr.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXV. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Theorie der Hefebildung;

von

Ernst Hallier.

Die grosse Bedeutung, welche die Gährung und Hefebildung für Chemie und Technik, für Pharmacie und Medicin erlangt hat, rechtfertigt gewiss allein eine ausführliche Mittheilung über die Form und Entstehung der verschiedenen Hefenarten. Dazu kommt noch, dass es bisher an einem vollständigen Zusammenhang der Erscheinungen bei der Hefebildung deshalb mangelte, weil es für keinen einzigen Schimmelpilz eine vollständige Entwickelungsgeschichte gab. Eine solche liegt nun vor bei einem der gemeinsten aller Schimmelpilze, dem *Penicillium crustaceum Fr.*

Ich habe in einer Herrn Prof. v. Schlechtendal für die botanische Zeitung übergebenen Arbeit eine genaue Schilderung der Entwickelungsgeschichte jenes Pilzes gegeben, muss mich daher hier auf jene Arbeit berufen. Eine kurze Angabe des Entwickelungsganges ist aber höchst nothwendig, weil ohne eine solche die Hefebildung ganz unklar bleiben muss. Obgleich die meisten Hefebildungen in Bezug auf ihre Natur und ihren Ursprung schon bei mehren Pilzen verfolgt worden sind, hebe ich doch auch hier nur das *Penicillium* als Beispiel hervor, weil bei ihm die ganze Reihe vollständig ist, also eine Norm gewährt für künftige Bezugnahmen. Die Pinsel-

konidien bringen bei normaler Keimung einen Schlauch hervor, welcher mehrzellig wird, sich an beliebigen Stellen der Zelle durch Aussackungen verzweigt und an den Enden des Hauptfadens und der Zweige Aeste bildet, welche nicht an beliebigen Stellen, sondern an den oberen Enden der Zellen, dicht unter der Scheidewand, hervorbrechen, ebenfalls aus Aussackungen des Primordialschlauchs entstehend. Diese Aeste stehen meist abwechselnd. Ihre Endzelle verbreitet sich keilförmig zu einem Pinselträger, welcher in der Regel 3, seltener 1 — 4 oder mehre spindelförmige, stark lichtbrechende Zellen, die Kettenträger, an seinem oberen, breiteren Ende hervorschiebt. An jedem Kettenträger schnürt sich eine Kette kugeliger (in manchen Flüssigkeiten länglicher) Konidien ab, welche die nämliche Pflanze hervorbringen, sofern die Bedingungen die nämlichen bleiben. Alle Zellen sind anfangs mit Plasmakernen erfüllt, welche entweder schon in der Zelle, oder doch, sobald sie in Freiheit gelangen, die Vacuolen und Zellen verlassend, in schwärmender Bewegung sind. Diese winzigen Schwärmer, von denen ich nachgewiesen habe, dass sie wirklich die Zellen verlassen können, ohne die Zellwand zu verletzen *), und dass sie in dünnflüssigen Medien durch Platzen der Sporen ins Ungeheure vermehrt werden, wurden bis in die neueste Zeit hinauf für Vibrionen **), Bacterien, Proteïnsplitter, Proteïndetritus u. s. w. erklärt. Alle diese Worte verstecken nur die Unkenntniss des Ursprungs dieser Körper. Ihre Entwickelung zu langen gegliederten Fäden (*Leptothrix*), das Zerfallen dieser Fäden in gährungsfähigen Flüssigkeiten, die Entstehung der gemeinen oder Leptothrix-Hefe aus den Schwärmern und Gliedern der *Leptothrix* habe ich schon zu Anfang des Jah-

*) Jenaische Zeitschrift, II. 2. 1865. p. 231 ff.: Die Natur des Favus-Pilzes und sein Verhältniss zu *Penicillium glaucum auct.*

**) A. de Bary: Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Pilze. Frankfurt a. M. 1864. p. 51.

res 1865 genau genug geschildert *). Das Wesentliche dabei ist, dass die Schwärmer und Glieder, bevor sie sich abzuschnüren fortfahren, ihren Umfang bedeutend vergrössern und zuletzt in einem hellen Lumen einen oder bei beginnender Theilung zwei glänzende Kerne zeigen. Die Abschnürung ist im Wesentlichen dieselbe wie beim Leptothrix-Faden. Diese gemeinste aller Hefesorten ist bis in die neueste Zeit mit der Torula-Hefe identificirt oder verwechselt worden **). Diese entsteht durch etwas seitliche Sprossung der Konidien. Die Indivuen bilden hier kleine, zierlich verästelte Büsche (*Hormiscium*), deren Glieder an der Ursprungsstelle verjüngt sind. Die Leptothrix-Hefe zeigt aber nie mehr als höchstens drei Glieder im Zusammenhange und niemals sind die Zellen an einem Ende verjüngt, sondern bei *Penicillium* stets fast kreisrund. Beide Hefesorten sind also ihrem Ursprunge nach durchaus verschieden; auch kommt, obgleich ähnliche Bedingungen beide Formen hervorrufen, die Torula-Form keineswegs immer neben der Leptothrix-Hefe vor, sondern nur dann, wenn der Boden zu flüssig ist, um die Keimung der Konidien zu gestatten. Viele Pilze bringen Aehnliches hervor und es ist keineswegs Gährung im strengsten Sinne des Wortes nöthig. Bei jeder Zersetzung von flüssiger Materie kommen Hefebildungen vor. Der Fall, den De Bary (a. a. O. p. 49, 50) für *Exoascus Pruni Fuckel* anführt, ist offenbar eine solche Torula-Bildung und nicht die Keimung des Pilzes. Für diese muss es eines andern, noch unbekannten Mutterbodens bedürfen.

Wir haben also nun eine Schimmelform, eine Leptothrix-Form, eine Leptothrix-Hefe und eine Torula-Hefe von *Penicillium* kennen gelernt. Eine dritte, von den beiden genannten ganz verschiedene Hefe erhält man

*) Botan. Zeitung, 1865. No. 18.: Ueber *Leptothrix buccalis*. — Vergl. auch:. Botan. Zeitung, 1865. No. 30, 38, 39: Betrachtungen über *Leptothrix* und Hefe.

**) So auch bei De Bary a. a. O. p. 50 ff.

durch Aussaat von Pinselkonidien auf fette Oele. Man ahnte längst, dass bei dem Ranzigwerden des Oeles eine Art von Gährung die Ursache sei. Säet man nun die Konidien z. B. auf Mohnöl, so setzen sie einfach den Process der Kettenbildung fort, sie bilden also sehr lange Ketten von Konidien, welche demnach sich nicht durch seitliche Sprossung, wie dio Torula-Hefe, sondern durch Abschnürung, wie die Leptothrix-Hefe, vermehren. Trotzdem hat diese Konidien-Hefe mit der Leptothrix-Hefe fast gar keine Aehnlichkeit, wie auch ihr ganz verschiedener Ursprung denken lässt. Die Konidien strecken sich etwas in die Länge und werden etwas kleiner, haben aber sonst ganz die Beschaffenheit gewöhnlicher Pinsel-Konidien, d. h. sie sind dunkel, glänzend und haben deutlichen dunkeln Inhalt *).

Auch über die vierte und merkwürdigste Hefeform war bisher das grösste Dunkel verbreitet. Pasteur hat schon gezeigt, dass bei dem Sauerwerden der Milch eine ganz eigenthümliche Hefebildung vorkomme. Diese Hefe, die ich aus gleich auszuführenden Gründen Gliederhefe nenne, besteht aus abgerundet viereckigen, hellen, scharf doppelt begrenzten Zellen mit zahlreichen ziemlich kleinen Plasmakernen. H. Hoffmann zeigt in seiner neuesten Arbeit, wie aus dieser bei der Milchsäuregährung auftretenden Hefe stets Mucorineen hervorgehen, eine Beobachtung, die ich schon boi Gelegenheit der Favus-Arbeit **) vor zwei Jahren mit zahlreichen andern Thatsachen combinirt und in ihrem Zusammenhange erkannt hatte. Ich hielt indessen die Veröffentlichung damals und auch später zurück, weil ich keinen vollständigen Entwickelungsgang nachweisen konnte. Hoffmann operirt mit einem Material, welches nicht geeignet ist, einen klaren Ueberblick über den ganzen Zusammenhang zu

*) Eine genaue Beschreibung dieser Hefebildung ist schon am 18. November 1865 an die Redaction der botanisshen Zeitung abgegangen.

**) Vergl. Jenaische Zeitschrift, II. 2. p. 237.

geben, denn die sogenannte Trockenhefe enthält, wie jede käufliche Hefe, Gemische von Elementen verschiedener Pilze. Trotzdem ist mir das kahle Resultat, dass die Trockenhefe, welche unter Verhältnissen entsteht, wo die Bildung von Milchsäure nicht ausgeschlossen sein kann, stets Mucorineen hervorbringt, höchst wichtig und interessant erschienen als ein Beleg für meine Entwickelungsgeschichte des Penicillium, welcher von meinen Untersuchungen ganz unabhängig ist. Milch, Brod und Hefe im käuflichen Zustande sind für eine vollständige Aufhellung fast ganz unbrauchbar. Ein einziges Mal gelang es mir, auf der Milch eine Entwickelung des Penicillium zu beobachten, welche von der Normalform wesentlich abweicht.

Für gewöhnlich bildet sich auf der Milch nach Aussaat von Penicillium-Sporen nur Gliederhefe und überhaupt gar kein normal fructificirender Pilz. Die Hefe entsteht folgendermaassen. Anfangs sieht man einzelne Sporen und Glieder des Penicillium ihre Schwärmer entlassen. Es entsteht Leptothrix und Leptothrix-Hefe. Sehr bald aber verschwinden diese Hefezellen wieder, sie schwellen sehr stark an und schnüren durch etwas seitliche Sprossung Gliederhefe ab. Dieser Process ist aber höchst untergeordnet. Die grosse Masse der Gliederhefe entsteht aus den gleichzeitig keimenden Penicillium-Konidien. Schon die Keimung ist sehr abweichend. Die Konidien quellen um das 3—6fache auf, ziehen sich etwas in die Länge und treiben den Keimschlauch meist etwas seitlich hervor. Dieser bildet nur eine einzige vegetative Zelle aus, an der sich sofort immer kürzer werdende, zuletzt fast kugelige Glieder abschnüren. Hier ist also ein ähnlicher Vegetationsprocess wie bei *Achorion*, nur dass die Starrheit der Gliederpflanze in diametralem Gegensatz steht zu der knorrigen Beschaffenheit des *Achorion Schönleini*. An trocknen Stellen, besonders an der Oberfläche der Milch, verästelt und verzweigt sich die Gliederpflanze ganz ähnlich wie *Penicillium*, aber auf

Digitized by Google

der Milch bringt sie äusserst selten normale Pinsel hervor. Ein einziges Mal sah ich am Rande eines Milchtropfens, der mehrere Monate luftdicht abgeschlossen gestanden hatte, Pinselpflanzen, welche in den Achseln ganz normaler Pinseläste einfache oder zweitheilige Sporangien trugen. Um zur Klarheit zu gelangen, muss man das Medium verändern, wobei mir eine Beobachtung zu Hülfe kam. Die Faeces des Menschen enthalten stets ungeheure Mengen von Leptothrix-Fäden, ferner Konidien von *Penicillium* und untergeordnet hier und da verschiedene Sporen anderer Pilze.

Unter Wasserverschluss gehen aus den Faeces, worin die Milchsäure wohl nie ganz fehlt, im normalen Falle nie Leptothrix-Hefezellen, sondern stets Milchsäurehefe- oder Gliederhefezellen hervor. Ich säete *Penicillium* auf die Faeces und verfolgte genau dasselbe Verhalten der Konidien wie auf der Milch, nur mit dem Unterschiede, dass hier stets Mucorineen-Pflanzen und meist auf den trockneren Stellen auch Pinselpflanzen hervorbrechen. Um hinter den wahren Sachverhalt zu kommen, säete ich die aus Pinselkonidien durch die oben geschilderte Keimung hervorgebrachten Gliederzellen in Glycerin. Hier entfalten sie ein sehr energisches Wachsthum, welches freilich nur von kurzer Dauer ist. Sie keimen in der mehrfach angegebenen Form und schnüren Glieder ab. Wo sich aber zwei Keimlinge nahezu oder völlig berühren, da treten sie in Copulation mit einander, entweder ohne Weiteres oder durch Aussendung einer kurzen Aussackung. Diese Copulationen bei den Schimmelpilzen sind bis jetzt ganz übersehen worden, sind aber von der höchsten Bedeutung für die Fructification. Die Copulation scheint fast überall vorzukommen. Ich verfolgte sie bei der Penicillus-Pflanze von *Aspergillus* und *Penicillium* und schilderte (in der am 3. December eingereichten Arbeit) den Einfluss, welchen sie auf die Pinselbildung haben. Weit grösser ist derselbe bei den Gliederpflanzen. Bei diesen schwellen jetzt einzelne interstitielle und endstän-

dige Zellen, sehr häufig z. B. die schon leer gewordenen Konidien des Keimlings, stark an, füllen sich mit Plasmakernen, welche häufig Leptothrix-Bildungen hervorrufen, umgeben sich mit doppelter Membran, ziehen ihren körnigen Inhalt auf eine Anzahl von Puncten zusammen und bilden, indem sie diese Gruppen mit einer gelatinösen Membran umkleiden, dieselben zu Sporen, sich selbst aber zu Sporangien mit Endosporangium und Episporangium um. Solche Pflanzen senden aus andern Zellen wunderlich gewundene und verzweigte Aeste mit interstitiellen Sporangien aus. Sehr bald entstehen an solchen Aesten und aus ihren Enden lange gliedlose Fäden, an deren Spitze das anfänglich schlauchförmige Ende sich mit trübem Inhalt füllt, sich durch eine Scheidewand trennt und dann in derselben Weise zu einem grösseren, meist zweizelligen Sporangium sich ausbildet. Man erkennt in dieser Pflanze die *Ascophora Mucedo Tode*, welche die Sporangien-Pflanze für *Penicillium* ist.

Dass mehre Konidienpilze nur Formen von Mucorineen sind, glaubte ich an verschiedenen Beispielen nachweisen zu können, und es wird dadurch gewissermaassen bestätigt, dass Hoffmann verschiedene Arten aus Trockenhefe erzog. Die Thecasporen in den Sporangien bringen wieder Mucorineen hervor, wenn sie einen Milchsäure enthaltenden Boden finden. Auch auf fremdem Boden keimen sie, aber langsamer und weniger kräftig. Sind die Gliederpflanzen einmal ausgebildet, so scheinen die daraus hervorgehenden Sporangium-Pflanzen weniger wählerisch bezüglich des Bodens zu sein*).

Meine Untersuchungen über *Penicillium* gaben nun folgende Hauptresultate:

1. Die Gattungen *Leptothrix, Hormiscium, Achorion, Trichophyton* (Oelhefe), *Mentagrophytes, Cryptococcus* u. a. sind aus der Mykologie zu streichen, denn sie sind nur Vegetationsformen von *Penicillium* und andern Pilzen.

*) Auf trocknem Boden glaubte ich oft aus den Thecasporen die Penicillus-Pflanze aufkeimen zu sehen, doch sind meine desfallsigen Beobachtungen aus leicht begreiflichen Gründen unsicher.

2. Das *Penicillium crustaceum Fr.* durchläuft einen Generationswechsel, in welchem man drei Hauptstufen unterscheiden muss: 1) Konidienpflanze oder Pinselpflanze, 2) Gliederpflanze, 3) Sporangienpflanze (*Ascophora*).

3. *Penicillium* und *Ascophora* sind nicht verschiedene Gattungen, sondern zwei der eben genannten Stufen und zwar die Hauptformen. Vielleicht gehört das *Achorion* der Gliederpflanze an.

4. Es giebt keinen absoluten Unterschied zwischen Hefeboden und Schimmelboden, denn auch der Schimmel zersetzt seinen Boden. Die Begriffe: Gährung und Hefebildung decken sich nicht absolut, denn Hefebildung kann in schwachem Grade auch statt finden, wo sich chemisch keine Gährung nachweisen lässt.

5. Das *Penicillium crustaceum Fr.* zeigt folgende Vegetationsreihen:

1) Schimmelreihe. Pinselpflanze. Standort bekannt.
2) Achorionreihe. In der Oberhaut des Menschen und mancher Thiere. Wahrscheinlich gehört die Gliederpflanze in diese Reihe, welche auf milchsäurehaltigem Boden entsteht oder doch durch ihn begünstigt wird.
3) Gliederhefe. Entsteht aus Sporen (Pinselkonidien), Leptothrix und Leptothrix-Hefe durch Keimung. Diese bringt die Gliederpflanze hervor mit den Konidien ähnlichen Gliedern, welche den Abschnürungsprocess, sobald sie frei sind, fortsetzen.
4) Asken- oder Sporangium-Pflanze. Entsteht durch Copulation der Gliederpflanzen.
5) Leptothrix-Reihe. Entsteht aus den Plasmakernen (Schwärmern) durch Kettenbildung.
6) Leptothrix-Hefe. Entsteht aus Leptothrix-Schwärmern und -Gliedern bei der geistigen Gährung.
7) Konidien-Hefe. Entsteht aus Pinselkonidien kettenweis auf fetten Oelen.
8) Torula-Reihe (*Hormiscium*) entsteht durch Sprossung der Pinselkonidien bei der geistigen Gährung.

Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren.

I. Ueber die Essigsäure;

von

A. Geuther.

(Fortsetzung und Schluss von Bd. CLXXV. pag. 50.)

Das

Aethylen-di-methylencarbonsaure Methylen

(Aethyl-di-acetsaures Methyl)

entsteht auf ganz analoge Weise wie das Aethylensalz unter Anwendung von Jodwasserstoff-Methylen (Jodmethyl). Die Verbindung ist farblos und von etwas ätherischem Geruch, sie siedet bei $186^0,8$ corr. und hat das specifische Gewicht $= 1,009$ bei $+ 6^0$. Mit Eisenchloridlösung in der nämlichen Weise, wie das Aethylensalz behandelt, bewirkt das Methylensalz ebenfalls eine blaue Färbung der Flüssigkeit, aber ganz rasch und so prächtig, wie Kupferoxyd-Ammoniak.

0,252 Grm. lieferten bei der Verbrennung: 0,5398 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1472 Grm. = 58,4 Proc. Kohlenstoff und 0,1934 Grm. Wasser, entspr. 0,02149 Gramm = 8,5 Proc. Wasserstoff.

Die Formel ist demnach:

$$\left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2 H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ HO, CH^2. \end{matrix}$$

		ber.	gef.
C^7	=	58,4	58,4
H^{12}	=	8,3	8,5
O^6	=	33,3	—
		100,0.	

Die Zusammensetzung der beiden eben betrachteten Aetherarten unserer Säure, die neben etwas der entsprechenden essigsauren Aetherarten und Jodnatrium die alleinigen aus dem Natronsalz entstehenden Umsetzungsproducte sind, können rückwärts als ein Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung der Natronverbindung gelten.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Aethylen-di-methylensaure Aethylen.

Uebergiesst man das Aethylensalz der Aethylen-di-methylencarbonsäure in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit dem vierfachen Volum ziemlich concentrirten Ammoniaks und schüttelt häufig durch, so geht dasselbe allmälig (nach Verlauf von 8 Tagen) zur Hälfte in Lösung, während die andere Hälfte sich in eine schön krystallisirte, in Wasser unlösliche Verbindung verwandelt. 5 Grm. des Aethylensalzes gaben $2^1/_2$ Grm. solcher Krystalle. In dem überschüssigen wässerigen Ammoniak ist ausser Alkohol nur eine Substanz gelöst, welche nach dem allmäligen Verdunsten über Schwefelsäure als langstrahlig krystallisirende, weisse, in Wasser leicht lösliche Masse zurückbleibt.

Die in Wasser unlöslichen Krystalle besitzen einen angenehmen, süsslichen, an Pfeffermünzöl erinnernden Geruch. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, nach deren Verdunsten sie wieder unverändert zum Vorschein kommen, schmelzen bei $59^0,5$ zu einem farblosen Oel, das bei etwa 53^0, manchmal aber auch erst bei niedrigerer Temperatur wieder krystallinisch erstarrt. Sie sind klinorhombische Tafeln, enthalten Stickstoff und besitzen die Zusammensetzung $C^8H^{15}NO^4$, wie die folgenden Analysen beweisen.

I. Unmittelbar erhaltene Krystalle.

0,2599 Grm. lieferten 0,5808 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1584 Grm. = 60,9 Proc. Kohlenstoff und 0,2244 Gramm Wasser, entspr. 0,02493 Grm. = 9,6 Proc. Wasserstoff.

II. Krystalle von einer anderen Darstellung, die schon geschmolzen waren.

0,2411 Grm. lieferten 0,536 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,14618 Grm. = 60,6 Proc. Kohlenstoff und 0,209 Gramm Wasser, entspr. 0,02322 Grm. = 9,6 Proc. Wasserstoff.

III. Aus Alkohol umkrystallisirte Substanz.

0,2291 Grm. lieferten 0,510 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,13909 Grm. = 60,8 Proc. Kohlenstoff und 0,202 Gramm Wasser, entspr. 0,02244 Grm. = 9,8 Proc. Wasserstoff.

0,2748 Grm. derselben Substanz gaben 21 C.C. Stickgas bei 13° und 748 Millim. Barometerstand, was 0,02504 Grm. = 9,1 Proc. Stickstoff entspricht.

		berechnet	gefunden I.	II.	III.
C^8	=	61,1	60,9	60,6	60,8
H^{15}	=	9,6	9,6	9,6	9,8
N	=	8,9	—	—	9,1
O^4	=	20,4	—	—	—
		100,0.			

Es kann diese Verbindung betrachtet werden entweder als Aethylen-di-methylencarbon-Aethylenammoniak (Aethylamid der Aethyl-di-acetsäure)

$$= \left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} H^3N, C^2H^4$$

oder als Di-Aethylen-di-methylencarbon-Ammoniak (Amid einer Di-äthyl-di-acetsäure) =

$$\left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} H^3N$$

Welche von den beiden Auffassungen die richtige ist, müssen erst weitere Versuche entscheiden, nur so viel kann ich einstweilen anführen, dass die Verbindung in feuchter Luft sich allmälig unter Entbindung einer flüchtigen Base, wahrscheinlich Ammoniak, zersetzt. Das andere Zersetzungsproduct scheint das ursprüngliche Aethylensalz wieder zu sein. Desgleichen wird die Verbindung, wenn sie mit Wasser im verschlossenen Rohre längere Zeit auf 100° erhitzt wird, in ein nicht wieder krystallisirendes Oel verwandelt, während das Wasser eine alka-

Digitized by Google

lische Reaction zeigt. Wird ein Krystall der Verbindung auf befeuchtetes rothes Lackmuspapier gelegt, so bläut er dasselbe.

Die in Wasser lösliche krystallisirbare Verbindung ist in reinem Zustande geruchlos (nur wenn sie etwas gefärbt ist, zeigt sie einen eigenthümlichen an gebrannte Cichorien erinnernden Geruch), löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus unverändert, sie schmilzt bei 90⁰ und sublimirt allmälig schon bei 100⁰ in Form langer verfilzter Nadeln.

Die Analyse führt zur Formel: $C^6H^{11}NO^4$.

0,22995 Grm. lieferten 0,4638 Grm. Kohlenstoff, entspr. 0,1265 Grm. = 55,1 Proc. Kohlenstoff und 0,1745 Gramm Wasser, entspr. 0,01933 Grm. = 8,4 Proc. Wasserstoff.

0,225 Grm. gaben 23,5 C.C. Stickgas bei 24⁰ und 759 Millimeter Barometerstand, was 0,02089 Grm. = 11,7 Proc. Stickstoff entspricht.

		berechnet	gefunden
C^6	=	55,8	55,1
H^{11}	=	8,5	8,4
N	=	10,9	11,7
O^4	=	24,8	—
		100,0.	

Die Abweichung der gefundenen von den berechneten Werthen deutet noch auf eine geringe Verunreinigung unserer Substanz durch einen kohlenstoffärmeren und stickstoffreicheren Körper hin, von welcher sie, ihrer leichten Löslichkeit halber, wohl schwer zu reinigen sein wird. Eine andere Formel, als die ihr gegebene, lässt sich nicht aufstellen. Diese Verbindung kann betrachtet werden als Aethylen-di-methylencarbon-Ammoniak (Amid der Aethyl-di-acetsäure) =

$$= \left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} H^3N$$

Um dies festzustellen, werden weitere Untersuchungen noch nöthig sein.

Die Verwandlung des Aethylen-di-methylencarbonsauren Aethylens durch Ammoniak in diese beiden stickstoffhaltigen Verbindungen, die sich ihrer Zusammensetzung nach nur durch die Gruppe C^2H^4 unterscheiden, lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\begin{array}{ccccc}
\left.\begin{array}{c}CH^2,CO^2\\ CH^2,CO^2\\ C^2H^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}HO\\ HOC^2H^4\end{array} & & H^3N & & \left.\begin{array}{c}CH^2,CO^2\\ CH^2,CO^2\\ C^2H^4\end{array}\right\}H^3N,C^2H^4+2HO \\
\overline{\qquad\qquad\qquad} & + & & = & \overline{\qquad\qquad\qquad} \\
\left.\begin{array}{c}CH^2,CO^2\\ CH^2,CO^2\\ C^2H^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}HO\\ HOC^2H^4\end{array} & & H^3N & & \left.\begin{array}{c}CH^2,CO^2\\ CH^2,CO^2\\ C^2H^4\end{array}\right\}H^3N+C^2H^4\left\{\begin{array}{l}HO\\ HO\end{array}\right.
\end{array}$$

Die andern Zersetzungsproducte sind, wie man sicht, Alkohol und Wasser.

In welchem Zusammenhange diese beiden stickstoffhaltigen Verbindungen unter sich stehen, so wie namentlich die Frage, ob die eine in die andere verwandelt werden kann, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden.

Vorkommen der Aethylen-di-methylencarbonsäure im Organismus.

Herr Prof. Gerhardt bemerkte, als er den Harn eines Diabetikers seiner Klinik untersuchte, dass derselbe auf Zusatz von Eisenchlorid eine eigenthümliche dunkelbraunrothe, ins Violett oder Dunkelkirschrothe sich hinüberziehende Färbung gab, die wesentlich von der rein braunrothen der Essigsäure abwich. Als mir dieselbe gezeigt wurde, fiel mir die grosse Aehnlichkeit derselben mit der Färbung auf, welche Eisenchlorid mit den durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther entstandenen Producten hervorbringt. Es war vorläufig ein Zusammenhang zwischen beiden Beobachtungen nicht zu ersehen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Gerhardt untersuchte hierauf mein damaliger Assistent, Herr Dr. Alsberg, dieses Diabetikers Harn, welcher ebensowohl, als der Athem des Kranken, einen eigenthümlich geistigen, an frisches Brod erinnernden Geruch besass, vor-

züglich auch, um die von Petters und Kaulich *) gemachten Angaben über das Vorkommen von Aceton in solchem Harne zu prüfen, event. zu bestätigen. Seine Angaben darüber lauten: „Der zur Untersuchung übergebene Harn war hellgelb gefärbt, reagirte schwach sauer und besass einen eigenthümlichen, an frisches Brod erinnernden Geruch. Zur Gewinnung des diesen Geruch bedingenden Körpers wurde von circa 45 Liter des Harns das Flüchtigere abdestillirt, und zwar jedesmal von der in 24 Stunden gelassenen Menge. Da das erhaltene Destillat (von Ammoniak) alkalisch reagirte, so wurde es mit Schwefelsäure übersättigt und wiederholt so lange rectificirt, als noch ölig fliessende Streifen sich zeigten. Die so erhaltene Flüssigkeit roch ziemlich stark nach frischem Brode, zugleich aber auch ätherisch. Sie wurde mit concentrirter Chlorcalciumlösung versetzt, um zu sehen, ob diese etwas abscheiden würde, was indessen nicht der Fall war, worauf sie aus dem Wasserbade destillirt und das Uebergegangene wiederholt der gleichen Behandlung unterworfen wurde. Die rückständige Chlorcalciumlösung besass in hohem Grade den Geruch nach frischem Brode und zugleich den nach Fuselöl. Sie wurde über freiem Feuer destillirt und das Destillat mit Aether geschüttelt, welcher nach dem Verdunsten neben Wasser wenige Tröpfchen einer fuselig riechenden Flüssigkeit hinterliess."

„Die aus dem Wasserbade übergegangene Flüssigkeit, von der nur wenige Gramme erhalten wurden, war leicht beweglich und roch angenehm ätherisch, ähnlich dem Ameisensäureäther und dem Aceton. Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob sie eine zusammengesetzte Aetherart sei, wurde ein Theil mit Wasser und Kalkhydrat längere Zeit im verschlossenen Rohre auf 120⁰ erhitzt, ohne dass indessen ein Kalksalz entstanden wäre. Es war also keine Aetherart vorhanden. Die Hauptmenge

*) Prager Vierteljahrsschrift, 1855.

wurde nun mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei sich zeigte, dass etwas Chlorcalcium gelöst war. Der grössere Theil siedete bei 58°,5, gegen das Ende der Destillation stieg das Thermometer bis auf 80°.

0,23925 Grm. der bei 58°,5 siedenden Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5275 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,14386 Grm. = 60,1 Proc. Kohlenstoff und 0,22925 Grm. Wasser, entspr. 0,02547 Grm. = 10,6 Proc. Wasserstoff.

Nachdem die Substanz mit Chlorcalcium nochmals längere Zeit zusammengestanden hatte, siedete sie bei einer erneuten Rectification grösstentheils bei 57° — 58°, und diese Portion lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,1735 Grm. gaben 0,386 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,10527 Grm. = 60,7 Proc. Kohlenstoff und 0,167 Grm. Wasser, entspr. 0,01856 Grm. = 10,7 Proc. Wasserstoff.

Das bei + 56° siedende Aceton verlangt: 62,4 Proc. Kohlenstoff und 10,3 Proc. Wasserstoff; der Alkohol: 52,2 Proc. Kohlenstoff und 13,0 Proc. Wasserstoff, wonach also die Substanz A c e t o n, gemengt noch mit etwas Alkohol sein würde. Als solches wurde sie ferner erkannt dadurch, dass sie sowohl mit alkalischem sauren schwefligsauren Ammoniak die von S t ä d e l e r beschriebenen Krystalle lieferte, so wie, dass sie nach dem Versetzen mit Ammoniak im Ueberschuss salpetersaures Silberoxyd reducirte.

Aus der Athmungsflüssigkeit (die in einer mit Eis umgebenen Glasflasche gesammelt worden war) des Kranken, welche gleichfalls schwach nach Brod roch, konnte weder Aceton, noch der den Geruch bedingende Körper abgeschieden werden."

Kurze Zeit nach dieser Untersuchung lehrte mich das fortgesetzte Studium des äthylen-di-methylencarbonsauren Natrons (äthyl-di-acetsauren Natrons), so wie das

der Säure, die oben beschriebene Zersetzung beider in Kohlensäure, Alkohol und Aceton, und nun war ein Zusammenhang gefunden nicht bloss für die gleiche Reaction, welche jener Harn und unsere Säure zeigten, sondern auch für das Auftreten von Aceton und Alkohol in diesem Harn, ein Zusammenhang, welcher wohl zu dem Schluss berechtigt, dass diese beiden letzteren Substanzen Zersetzungsproducte vorher vorhandener Aethylen-dimethylencarbonsäure waren. Dass auch der Harn „notorischer Säufer", wie Herr Prof. Gerhardt gleichfalls gefunden hat *), die gleiche Reaction mit Eisenchlorid giebt, scheint mir ein bedeutsamer Fingerzeig für die chemischen Vorgänge hier zu sein, da die Aethylen-dimethylencarbonsäure als ein einfaches, dem Alkohol nahestehendes Oxydationsproduct desselben aufgefasst werden kann.

$$3\,C^2H^6O^2 + 8\,O = C^6H^{10}O^6 + 8\,HO.$$

Dehydracetsäure.

Es ist oben bei der Darstellungsweise der Aethylendi-methylencarbonsäure aus dem Natronsalz durch Behandeln desselben mit Chlorwasserstoffgas sowohl, als durch Erhitzen desselben für sich im Kohlensäurestrom erwähnt worden, dass neben ihr noch eine höher, gegen 260⁰ siedende feste krystallisirbare Säure entsteht. Zu ihrer Darstellung benutzt man den zweiten Weg, indem man den, nach dem Erhitzen des Natronsalzes im Kohlensäurestrom im Rohre bleibenden bräunlich zusammengesinterten und viel kohlensaures Natron enthaltenden Rückstand in Wasser löst und zunächst durch Schütteln dieser Lösung mit Aether einen Theil des Farbstoffes entfernt. Sodann versetzt man vorsichtig mit Salzsäure oder Essigsäure im Ueberschuss, wobei eine Ausscheidung von Krystallen statt findet. Man schüttelt wiederholt mit Aether, der diese sammt dem grössten Theil

*) Wiener medicin. Presse, 1865, No. 28.

der färbenden Harze (nur ein Theil bleibt als in Aether unlöslich zurück) löst und nach seinem Verdunsten als eine in der Wärme flüssige, in der Kälte krystallisirende Masse zurücklässt. Zur Reinigung verfährt man entweder so, dass man die Säure mit siedendem Wasser auszieht, wobei der grösste Theil des braunen Harzes ungelöst bleibt und durch Filtriren getrennt werden kann, oder dass man sie der Destillation unterwirft. Es muss jede dieser Operationen mehrmals wiederholt werden, ehe die Säure weiss oder doch wenigstens hellgelb vom Ansehen wird. Ist sie schon in einem etwas reineren Zustande auf eine dieser Weisen erhalten, so kann sie auch durch vorsichtige, recht langsam ausgeführte Sublimation ohne grossen Verlust gereinigt werden.

Die Analysen verschiedener Portionen Säure haben für dieselbe das in der Formel: $C^2H^2O^2$ wiedergegebene Mischungsverhältniss ihrer Bestandtheile und die Analyse ihrer Salze das durch die Formel: $C^8H^8O^8$ ausgedrückte Mischungsgewicht derselben ergeben.

I. Analyse der aus Wasser wiederholt krystallisirten Säure.

0,2145 Grm. gaben 0,449 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,12245 Grm. = 57,1 Proc. Kohlenstoff und 0,0965 Grm. Wasser, entspr. 0,010722 Grm. = 5,0 Proc. Wasserstoff.

II. Analyse der destillirten reinen Säure.

0,19825 Grm. gaben 0,416 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,11346 Grm. = 57,2 Proc. und 0,088 Grm. Wasser, entspr. 0,009778 Grm. = 4,9 Proc. Wasserstoff.

III. Analyse der sublimirten Säure.

0,24055 Grm. gaben 0,4945 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,134864 Grm. = 56,1 Procent Kohlenstoff und 0,1055 Grm. Wasser, entspr. 0,011722 Grm. = 4,9 Proc. Wasserstoff.

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C^8 =	57,1	57,1	57,2	56,1
H^8 =	4,8	5,0	4,9	4,9
O^8 =	38,1	—	—	—
	100,0.			

Ich gebe dieser Säure, da ich bis jetzt nichts sicher über ihre Constitution anzugeben vermag, vorläufig den Namen: Dehydracetsäure, in Erwägung nämlich, dass das Mischungsgewichtsverhältniss ihrer Bestandtheile, verglichen mit dem in der Essigsäure gleich ist diesem, weniger Wasser: $C^2H^2O^2 = C^2H^4O^4 - 2\,HO$.

Die Dehydracetsäure krytallisirt aus heisser wässeriger Lösung oder beim Sublimiren in nadel- oder tafelförmigen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen. Sie schmilzt bei $108^0,5 - 109^0$ und beginnt bei dieser Temperatur schon sich zu verflüchtigen, ihre Dämpfe kratzen. Ihr Siedepunct liegt bei $269^0,6$ corr. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, etwa 1000 Th. Wasser von 6^0 lösen 1 Th. Säure, in heissem Wasser löst sie sich dagegen reichlich. Ebenfalls schwer löslich ist sie in kaltem Alkohol, heisser dagegen löst sie in beträchtlicherer Menge als Wasser. In Aether löst sie sich leicht. Ihre Lösungen reagiren sauer.

Zur Bestimmung ihres Mischungsgewichtes wurde das Barytsalz benutzt. Die Säure löst sich in Barytwasser leicht auf; sorgt man dafür, dass kein Ueberschuss von letzterem da ist, sondern die Flüssigkeit neutral reagirt oder eben noch sauer reagirt, so erhält man nach dem Verdunsten über Schwefelsäure rhombische Tafeln des reinen Barytsalzes. Kocht man die Flüssigkeit aber, so tritt langsame Zersetzung unter Bräunung und Abscheidung von kohlensaurem Baryt ein.

0,6165 Grm. dieses über Schwefelsäure getrockneten Barytsalzes verloren beim Erhitzen bis auf 100^0 nur 2,5 Milligramm, beim Erhitzen bis 150^0 dagegen noch 0,0425

Gramm Wasser, was in Summa 7,3 Proc. entspricht. Diese Menge Salz wurde darnach wieder in Wasser gelöst und mit schwefelsaurem Natron im Ueberschuss versetzt, der erhaltene schwefelsaure Baryt wog: 0,28115 Grm., was 0,18462 Grm. = 30,0 Proc. Baryt entspricht.

0,2789 des über Schwefelsäure getrockneten Barytsalzes gaben 0,3628 Grm. Kohlensäure, beim Baryt blieben 0,0240 Grm., also in Summa 0,3868 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,10549 Grm. = 37,8 Proc. Kohlenstoff und 0,08825 Grm. Wasser, entspr. 0,009805 Grm. = 3,5 Procent Wasserstoff.

Demnach hat das Barytsalz die Zusammensetzung: BaO, $C^8H^7O^7 + 2\,HO$; es verliert sein Krystallwasser erst beim Erhitzen bis 150⁰.

		berechnet	gefunden
C^8	=	37,8	37,8
H^9	=	3,6	3,5
O^9	=	28,4	—
BaO	=	30,2	30,0
		100,0.	

Das dehydracetsaure Natron wird erhalten, wenn man eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron mit der Säure neutralisirt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es sind lange, im Wasser leicht lösliche Nadeln, welchen die Formel: NaO, $C^8H^7O^7 + 4\,HO$ zukommt.

1,2185 Grm. desselben verloren beim Erhitzen auf 150⁰ 0,193 Grm. Wasser = 15,8 Proc. Die Formel verlangt: 15,9.

Der dehydracetsaure Kalk entsteht beim Neutralisiren der Säure mit Kalkhydrat (einen Ueberschuss des letzteren entfernt man nach dem Filtriren durch Kohlensäure). Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure dicke rhombische Säulen aus. Die Zusammensetzung des bei 150⁰ getrockneten Salzes ist: CaO, $C^8H^7O^7$.

0,2665 Grm. desselben wurden mit oxalsaurem Am-

moniak gefällt und so nach dem Filtriren und Glühen über dem Gebläse erhalten 0,0399 Grm. = 15,0 Proc. Kalk, genau so viel, als die Formel verlangt.

Eine Lösung des dehydracetsauren Baryts giebt:

mit essigsaurem Zinkoxyd einen krystallinischen, aus rhombischen Säulen bestehenden, weissen, in siedendem Wasser schwer löslichen Niederschlag;

mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünen Niederschlag, der sich beim Kochen in hellviolette Krystalle, zu Büscheln vereinigte Nadeln verwandelt;

mit salpetersaurem Silberoxyd, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt sind, nach kurzer Zeit lange weisse federartige Krystalle;

mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag;

mit Eisenchlorid keine besondere Färbung.

Bei der Darstellungsweise der Dehydracetsäure ist erwähnt worden, dass mit ihr zwei harzartige Producte aus der alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden werden, von denen das eine in Aether unlöslich ist und beim Ausziehen der Säure durch dieses Lösungsmittel zurückbleibt, das andere aber sich mit in Aether löst und beim Umkrystallisiren der Säure mit Wasser zurückbleibt.

Das in Aether unlösliche Product wurde abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen und dann mit Aether wiederholt ausgekocht, sodann in Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden, wieder abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raume verlor es nichts weiter an Gewicht, als es darnach auf 100⁰ erhitzt wurde.

Es lieferte bei der Analyse 59,2 Proc. Kohlensto

Digitized by Google

und 4,9 Proc. Wasserstoff, ist also bei gleichem Wasserstoffgehalt kohlenstoffreicher als die Dehydracetsäure.

Das in Aether lösliche Product wurde zur Entfernung von noch vielleicht vorhandener Dehydracetsäure mehrmals mit grösseren Mengen Wassers längere Zeit gekocht, hierauf in Barytwasser gelöst, der Ueberschuss davon durch Kohlensäure entfernt und eingedunstet. Die braune amorphe Salzmasse wurde wieder mit Wasser übergossen, jetzt fand nur theilweise Lösung statt. Es wurde nun mit Salzsäure aus dem im Wasser wieder Gelösten, so wie aus dem unlöslich Gebliebenen je das saure harzartige Product abgeschieden, ausgewaschen und getrocknet, zuletzt bei 100°, wobei Schmelzung statt fand.

Das Harz aus dem löslichen Barytsalze enthielt 64,5 Proc. Kohlenstoff und 5,6 Proc. Wasserstoff, das aus dem unlöslichen Barytsalze: 66,0 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Procent Wasserstoff.

Beide unterscheiden sich ihrer Zusammensetzung nach in gleicher Weise von Dehydracetsäure sowohl, als dem im Aether unlöslichen Harz, sie sind beide nämlich kohlenstoff- und wasserstoffreicher als jene.

Die Zersetzungsproducte des di-methylencarbonsauren Natrons beim Erhitzen auf 180° sind also: 1. Alkohol, 2. Essigäther, 3. Di-methylencarbonsäure, 4. Dehydracetsäure, 5. zwei harzartige Säuren und 6. Kohlensäure. Da das Mischungsgewicht der harzigen Säuren noch nicht bestimmt ist, so lässt sich für diese Zersetzung noch keine Gleichung aufstellen.

Es ist hier der Ort, einer Beobachtung Fehling's *) über die Einwirkung von Kalium auf den Bernsteinsäure-Aether und der dabei erhaltenen Verbindung zu gedenken, von der es jetzt möglich ist, nach Analogie der aus dem Essigäther hervorgehenden Verbindungen eine Erklärung zu geben. Als Fehling die Einwirkung des Ka-

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 49. p. 192.

liums auf den Bernsteinsäure-Aether hatte vollenden lassen und die beim Erkalten steif und zäh gewordene Masse mit Wasser umsetzte und rasch bis zum Sieden erhitzte, schied sich auf der in der Wärme klaren gelben Flüssigkeit eine ölartige hellgelbe Schicht ab; beim Erkalten gestand die Flüssigkeit zu einer breiartigen, gelben, krystallinischen Masse. Durch Filtration wurde letztere von der Flüssigkeit, die bernsteinsaures Kali enthielt, getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. So wurden fast weisse Nadeln von schönem Atlasglanz erhalten, die sich leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol und fast nicht in Wasser lösten. Durch Erhitzen mit Alkalien lieferten sie Alkohol und bernsteinsaures Salz. Ihre Analyse führte zur empirischen Formel: $C^3H^4O^3$. Wird das Mischungsgewicht dieser Substanz viermal grösser, also zu $C^{12}H^{16}O^{12}$ angenommen, so erscheint dieselbe, falls sie als ein Aether aufzufassen ist, als Di-bernsteinsäure-Aether (di-acetylendicarbonsaures Aethylen) $= \begin{matrix} C^2H^2, C^2O^4 \\ C^2H^2, C^2O^4 \end{matrix}\Big\vert \begin{matrix} H^2O^2 \\ H^2O^2, \end{matrix}\; 2\,(C^2H^4)$, oder, falls sie als eine Säure aufzufassen ist, als Di-Aethylen-di-bernsteinsäure (Di-Aethylen-di-acetylendicarbonsäure) =

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2, C^2O^4 \\ C^2H^2, C^2O^4 \\ 2\,C^2H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H^2O^2 \\ H^2O^2 \end{matrix}$$

Im letzteren Falle würde sie in dem nämlichen Verhältnisse zur zweibasischen Bernsteinsäure stehen, wie unsere Aethylen-di-methylencarbonsäure zur einbasischen Essigsäure.

Zum Schlusse dieser Abhandlung bleibt mir nur noch übrig, zweier Publicationen zu gedenken, welche in neuester Zeit über die Einwirkung von Natrium auf Aetherarten erschienen sind. Es sind dies:

1. die schon oben erwähnte: „Ueber die Wirkung des Natriums auf Valeriansäure-Aether etc. und die Darstellung des säurebildenden Radicals Valeryl"; von J.

Digitized by Google

Alfred Wanklyn in *The Journal of the Chemical Society of London, N. S. Vol. II. p. 371*", und

2. die mir nach Abfassung des Vorhergehenden erst zugekommenen „Notizen aus Untersuchungen über die Synthese von Aethern (Synthese von Buttersäure- und Capronsäure-Aether aus Essigäther)"; von E. Frankland und B. J. Duppa, in den „Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 135. p. 217 (Augustheft 1865)".

Was zunächst die Publication des Herrn Wanklyn, welche ein Jahr später als die meinige erfolgte, betrifft, so ist darin auch vom Essigäther und der Einwirkung des Natriums auf denselben die Rede, freilich nur äusserst kurz. Es beschränkt sich alles auf folgenden Versuch: „Ich schloss eine Quantität Natrium mit Essigäther, welcher sehr sorgfältig auf Alkohol und Wasser geprüft worden war, in ein Rohr ein und wog dieses. Dann erhitzte ich die Röhre einige Zeit auf 130⁰, bis der flüssige Inhalt in den festen Zustand übergegangen war. Nachdem die Röhre geöffnet war und so das entstandene Gas weggehen konnte, wurde sie wieder gewogen. Der Verlust betrug 0,5 Proc. vom Essigäther. Da nun keine erhebliche Gasmenge bei dieser Reaction des Natriums auf Essigäther entwickelt worden ist, so kann Natrium nicht auf Essigäther in der durch folgende Gleichung ausgedrückten Weise reagiren:

$$2\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + Na^2 = 2\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\text{“}.$$

Es würde mir nicht eingefallen sein, einen so simpeln Versuch, der zu gar keinem Verständniss der Reaction führt, nachdem ich längst erschöpfend über dieselbe berichtet hatte, zu erwähnen, wenn derselbe nicht, gleich wie der folgende mit Valeriansäure-Aether, einen Einblick gestattete, wie die Basis für die Speculationen des Herrn Wanklyn beschaffen ist. Herr Wanklyn hat „eine Quantität Natrium mit Essigäther" eingeschlossen, also eine beliebige Menge und nicht ein bestimmtes Verhältniss von beiden; man erfährt nicht einmal, ob Na-

trium, ob Essigäther im Ueberschuss war! Sodann war es Essigäther, „der sehr sorgfältig auf Alkohol und Wasser geprüft worden war". Wie aber geschah diese Prüfung? Nichts davon ist angeführt. Es ist das aber durchaus keine so einfache Sache, dass sie unerwähnt hätte bleiben dürfen: der Essigäther lässt sich durch wiederholtes Schütteln mit Wasser nicht ganz vom Alkohol und durch Behandlung mit Chlorcalcium nicht ganz vom Wasser befreien, eben so wenig wie durch wiederholtes Fractioniren, sondern nur, wie ich früher angegeben habe, durch Behandlung mit Natrium, die so lange fortgesetzt werden muss, bis letzteres davon, vollkommen blankbleibend, aufgelöst wird. Hat Herr Wanklyn diese Reinigungsmethode nicht angewandt, was man eben nicht erfährt, so war sein Essigäther trotz der Versicherung „sehr sorgfältiger Prüfung", doch nicht rein. Weiter heisst es darin, dass die Röhre einige Zeit auf 130° erhitzt wurde, „bis der flüssige Inhalt in den festen Zustand übergegangen war. Man erfährt also nicht, ob der Inhalt in der Wärme fest geworden war, oder erst nach dem Erkalten. War Ersteres der Fall, so ist es wohl gewiss, dass die feste Masse nur essigsaures Natron war, wie es bei unreinem Essigäther geschieht, denn das Product der Einwirkung von Natrium auf reinen Essigäther bleibt in der Wärme flüssig. Von einer Untersuchung dieses festen Inhalts ist nun vollends gar keine Rede.

Dass einer solchen Leichtfertigkeit im Versuchen eine gleiche Leichtfertigkeit im Denken parallel laufen muss, ist wohl zu vermuthen; die folgenden Zeilen in der Abhandlung des Herrn Wanklyn enthalten die Bestätigung dafür. Es heisst dort:

„Die Reaction zwischen Essigäther und kaustischem Kali, wobei Alkohol gebildet wird, ist zweierlei Auslegungen fähig:

1. $\left.\begin{matrix} \underline{C^2H^3O} \\ \underline{C^2H^5} \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ \underline{K} \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O,$

wobei Aethyl und Kalium sich gegenseitig auswechseln.

$$2.\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ \overline{C^2H^5}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ \overline{K}\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ K\end{matrix}\right\}O,$$

wobei Acetyl und Wasserstoff sich gegenseitig auswechseln."

Was in aller Welt hat solches Reden für eine wissenschaftliche Bedeutung! Wenn Essigäther auf Kalihydrat einwirkt, so entsteht allemal das nämliche essigsaure Kali und allemal der nämliche Alkohol, es ist deshalb in jeder Hinsicht vollkommen gleichgültig, ob man sich denkt, dass Aethyl und Kalium oder Acetyl und Wasserstoff sich auswechseln; ob man sich denkt, das Aethyl oder das Acetyl sei der „beweglichere (?) Theil" im Essigäther, es ist rein eine Sache des individuellen Beliebens, jeglicher realer Bedeutung baar. Ist das nicht der hohlste und geistloseste Schematismus, wie er je in einer Wissenschaft sich breit gemacht hat?!

Etwas mehr, als über die Einwirkung des Natriums auf Essigäther, berichtet Herr Wanklyn über die Einwirkung desselben Metalls auf Valeriansäure-Aether:

Das Natrium löst sich in diesem (auch mit gewöhnlichem Aether verdünnt) ohne Gasentwickelung und unter Dickwerden der Masse. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde der Ueberschuss des angewandten Natriums entfernt, die Masse mit Wasser behandelt, wobei sich ein Oel abschied und eine alkalisch reagirende Lösung entstand, deren Menge an freiem Alkali durch eine Säurelösung bestimmt wurde. Das Oel wurde gewaschen und zur Verjagung des zugesetzten gewöhnlichen Aethers in einem offenen Gefässe im Wasserbade erhitzt und nachdem seine Menge bestimmt war, getrocknet, gewogen und analysirt.

Dabei wurde gefunden

einmal { 71,48 Proc. Kohlenstoff,
11,67 „ Wasserstoff,

ein anderes Mal { 71,52 Proc. Kohlenstoff,
11,04 „ Wasserstoff.

Dieser Zusammensetzung nach konnte das Oel nicht mehr unveränderter Valeriansäureäther sein und nun fährt Herr Wanklyn wörtlich fort: „Das Oel kommt in seiner Zusammensetzung dem Valeryl nahe, der geringe (?) Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff mag wahrscheinlich von der Gegenwart von ein wenig Kohlenwasserstoff herrühren — als dem Product einer geringen secundären Wirkung des Natrums auf Valeryl“.

Aber das Valeryl verlangt nur

70,6 Proc. Kohlenstoff,
10,6 „ Wasserstoff,

es wurden also 1 Proc. Kohlenstoff und 1 Proc. Wasserstoff zu viel gefunden. Aus Furcht, das erhaltene Product möchte sich zersetzen, wurde selbst der Versuch, es zu destilliren, unterlassen. Herr Wanklyn sagt: „Valeryl sollte leichter zersetzbar sein als Butyryl. Ich war deshalb nicht geneigt, eine Reinigung meines Productes durch Destillation zu versuchen.“ Also wie verfährt Herr Wanklyn? Er erhält ein ölförmiges Product, bildet sich ein, es sei Valeryl, analysirt es sogleich, ohne auch nur den geringsten Nachweis geliefert zu haben, dass dasselbe wirklich eine einzige Verbindung und kein Gemenge sei und erhält Zahlen, welche um 1 Proc. im Kohlenstoff, um 1 Procent im Wasserstoff abweichen. Einerlei, er erfindet dafür sogleich eine Erklärung, Herr Wanklyn ist beruhigt, die Sache ist entschieden: es ist Valeryl! — Aber noch weiter: Herr Wanklyn hat auf 6 Grm. Valeriansäureäther 1,3 Grm. Natrium verbraucht und bei der Bestimmung nach dem Verdünnen mit Wasser nur 1,08 Proc. davon im alkalischen Zustande wiedergefunden, es fehlen also noch 0,22 Grm. oder 17 Proc. der angewandten Natriummenge. Es war nun doch nichts natürlicher, als nach dem Verbleiben dieser 17 Proc. Natrium zu suchen, oder doch wenigstens danach zu fragen; sie mussten durch eine Säure

neutralisirt worden sein, und durch welche? Nichts von alledem fragt Herr Wanklyn, da die Gleichung, nach der er sich den Vorgang denkt:

$$„2 \left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + Na^2 = 2 \left.\begin{matrix} Na \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ C^5H^9O \end{matrix}\right\}“$$

auf 6 Grm. Valeriansäureäther 1,06 Grm. Natrium überhaupt und auch im kaustischen Zustande verlangt, er aber 1,08 Proc. im letzteren gefunden, so hält er das für genügende Uebereinstimmung; was kümmert's ihn, wo die noch fehlenden 17 Proc. Natrium geblieben sind!

Was soll man zu solcher Art der Untersuchung sagen! Bei der wirklich gewaltigen Anhäufung des thatsächlichen Materials in der Chemie ist es eine Pflicht jedes wahren Forschers gegen sich selbst sowohl, als gegen die Wissenschaft, derartig oberflächliches und leichtfertiges Arbeiten zu kennzeichnen, damit die ungenauen und deshalb unbrauchbaren Resultate nicht als ein, das Gedächtniss beschwerender und den Fortschritt der Wissenschaft hemmender Ballast mit fortgeschleppt werden.

Auf meine Veranlassung und unter meinen Augen hat Herr Greiner die Einwirkung des Natriums auf Valeriansäureäther zu studiren begonnen. Ich theile im Folgenden über den Verlauf der Reaction und die entstehenden Producte vorläufig so viel mit, als ihm bis jetzt bekannt geworden ist. In kurzer Zeit wird Herr Greiner die Untersuchung beendigt haben und dann ausführlicher berichten. Bei der Einwirkung von Natrium auf Valeriansäureäther, einerlei, ob derselbe für sich oder mit dem gleichen Volum gewöhnlichen Aethers verdünnt, der Einwirkung dieses Metalls ausgesetzt wird, entwickelt sich nur sehr wenig Wasserstoff, das Metall löst sich, blank bleibend. Nach einiger Zeit, hauptsächlich wenn gewöhnlicher Aether von Anfang an zugesetzt war, scheidet sich ein vollkommen weisses krystallinisches Salz aus. Nach und nach vermindert sich unter Gelbwerden der Flüssigkeit die Einwirkung des Natriums. Hat sie ihr Ende erreicht und ist alles Natrium verschwunden,

Digitized by Google

so wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Beim Versetzen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich ein öliges Product ab, während das Natronsalz einer festen, schön krystallisirenden Säure in Lösung geht. Aus dieser wird erstere durch Essigsäure abgeschieden und durch Schütteln mit Aether, worin sie sich leicht löst, ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie krystallisirt zurück. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie in grossen farblosen Krystallen erhalten. Von der Bildung dieser Säure, die ein Hauptproduct der Reaction mit ist, hat Herr Wanklyn nichts bemerkt.

Wird das ölförmig abgeschiedene Product der Destillation unterworfen, so erhält man wenig eines bei etwa 100° siedenden Körpers (vielleicht Valeraldehyd), darauf geht unveränderter Valeriansäureäther über und zuletzt die Hauptmenge eines zwischen 240° und 260° siedenden Körpers. Es ist das der Siedepunct des von Alsberg*) dargestellten Amyläthervalerals, welches 73,8 Proc. Kohlenstoff und 13,1 Proc. Wasserstoff verlangt. Es wird die weitere Untersuchung dieses Productes festzustellen haben, ob, wie es scheint, dasselbe mit dem Amyläthervaleral identisch ist. Das mag vorläufig genügen.

Was nun die Publication der Herren Frankland und Duppa anlangt, so kann ich in der That mein Erstaunen in zweierlei Hinsicht nicht unterdrücken: einmal nämlich darüber, dass diese beiden Herren englischen Chemiker um die Publicationen in Deutschland sich so wenig kümmern, dass sie erst das Erscheinen des „Jahresberichtes, dessen 1. Hälfte gewöhnlich 3/4 Jahr nach Ablauf des Jahres in Deutschland (wie viel später aber wohl in England?) ausgegeben wird, abwarten, um sich über das im Jahre vorher bei uns Gearbeitete zu unterrichten. Bei solcher Art der Information kann es sich

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 1. p. 156.

allerdings ereignen, dass eine Arbeit in Deutschland zwei Jahre publicirt sein kann, ohne dass die Herren in England etwas davon wissen. Wenngleich es nun völlig von ihrem Belieben abhängt, wie rasch oder wie langsam sie sich mit den in Deutschland publicirten wissenschaftlichen Untersuchungen bekannt machen wollen, so hängt es jedoch durchaus nicht von ihrem Belieben ab, wie sehr oder wie wenig sie die früher publicirten Arbeiten bei ihren eigenen berücksichtigen wollen. Zum zweiten nämlich war ich erstaunt über die, ich kann nicht anders sagen, höchst kindliche Art, wie die Herren Frankland und Duppa verfahren, wenn sie die Entdeckung machen, dass ein Anderer schon vor zwei Jahren das untersucht hat und fort untersucht, womit sie sich zu beschäftigen angefangen haben: mit einer kurzen Anmerkung glauben sie das vor ihnen Geschehene abthun und in den Genuss der Entdeckung gelangen zu können.

Es gilt in Deutschland nicht für anständig, Untersuchungen zu beginnen oder fortzusetzen, von denen man erfährt, dass sie von einem Andern früher unternommen worden sind und von ihm fortgeführt werden. In England scheint das freilich anders zu sein. Wenn auch Herrn Duppa diese Art deutschen wissenschaftlichen Anstandes unbekannt gewesen ist, so war doch bei Herrn Frankland eine Kenntniss davon vorauszusetzen.

Was nun die Arbeit dieser Chemiker selbst anlangt, so haben sie zu ihren Versuchen das unmittelbare Product der Einwirkung des Natriums auf Essigäther, von dem ich oben gezeigt habe, dass es ein Gemisch ist von unverändertem Essigäther, von essigsaurem Natron, von Natriumalkoholat, von Aethylen-di-methylencarbonsaurem Natron und von Farbstoff, angewandt und darauf unmittelbar Jodäthyl und Jodmethyl einwirken lassen. Ich habe keinen Grund zu zweifeln, dass diese Chemiker dabei Säuren von der Zusammensetzung der Buttersäure und der Capronsäure erhalten haben, aber ich muss

bezweifeln, dass diese Säuren wirklich Buttersäure und Capronsäure sind, vielmehr, im Sprachgebrauch der Radicaltheorie ausgedrückt, nichts Anderes als Aethyl-essigsäure und Di-äthyl-essigsäure (Aethylen-methylencarbonsäure und Di-äthylen-methylencarbonsäure).

Die Herren Frankland und Duppa haben selbst schon Beobachtungen angeführt, woraus hervorgeht, dass eben diese Säuren nicht identisch mit Buttersäure und Capronsäure sein können, aber trotzdem geben sie ihnen den Namen dieser, ein Verfahren, welches durchaus zu missbilligen ist, da es zu völliger Confusion in der Nomenclatur führen muss. Es scheint freilich den Herren Frankland und Duppa an dem Gebrauch der Worte „Buttersäure“ und „Capronsäure“ sehr viel gelegen zu haben aus nicht schwer zu errathenden Gründen, auch schon ihrer beigefügten Speculation halber. Natürlich wird es die Aufgabe dieser beiden Chemiker sein, die Basis für diese letztere, nämlich den Mono-natrium-essigsäureäther und den Di-natrium-essigsäure-äther, in dem Product der Einwirkung von Natrium auf Essigäther aufzusuchen und ihre Existenz zu beweisen. Die zwei von ihnen erhaltenen Säuren sind offenbar nichts Anderes, als Zersetzungsproducte des äthylen-di-methylencarbonsauren Natrons (äthyl-di-acetsauren Natrons) durch Natronhydrat und Natriumalkoholat, entstehend neben essigsaurem Natron auf folgende Weise:

$$\left.\begin{array}{l}CH^2,CO^2\\CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}HO\\NaO\end{array} + \left.\begin{array}{l}NaO\\HO\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}HO\\NaO\end{array} + CH^2,CO^2\left\{\begin{array}{l}HO\\NaO\end{array}\right.$$

und

$$\left.\begin{array}{l}CH^2,CO^2\\CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}HO\\NaO\end{array} + C^2H^4\left\{\begin{array}{l}HO\\NaO\end{array}\right. = \left.\begin{array}{l}CH^2,CO^2\\C^2H^4\\C^2H^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}HO\\NaO\end{array} + CH^2,CO^2\left\{\begin{array}{l}HO\\NaO\end{array}\right.$$

Die andern Producte aber, welche Frankland und Duppa bei der Einwirkung von Baryt auf den Aethyl- und Methyläther der Aethylen-di-methylencarbonsäure erhalten haben, nämlich die Verbindungen: $C^4H^8O^2$ und

$C^5H^{10}O^2$ werden sich, gemäss dem Verhalten der freien Säure zu starken Basen, als Methyl-aceton und Aethyl-aceton herausstellen:

$$C^4H^8O^2 = \begin{Bmatrix} CH^4 \\ CH^2 \\ CH^2 \end{Bmatrix} CO^2; \quad C^5H^{10}O^2 = \begin{Bmatrix} CH^4 \\ CH^2 \\ C^2H^4 \end{Bmatrix} CO^2.$$

Um weitere Missverständnisse zu verhüten, erkläre ich hiermit ausdrücklich, dass ich die Untersuchung der Aethylen-di-methylencarbonsäure fortsetze, dass Herr Greiner die Einwirkung des Natriums auf den Ameisensäureäther geprüft hat, mit der Untersuchung des Baldriansäureäthers beschäftigt ist und dann den Buttersäureäther vornehmen wird; ferner, dass Herr Brandes mit der Untersuchung des Essigsäure-Methyläthers schon längere Zeit beschäftigt ist.

Jena, den 15. September 1865.

Ueber die quantitative Bestimmung des Amygdalins;

von

Dr. Rieckher in Marbach.

(Vortrag, gehalten in der XVI. Versammlung des süddeutschen Apotheker-Vereins in Heilbronn.)

Die schönen Untersuchungen von Liebig und Wöhler haben uns vor etlichen dreissig Jahren gezeigt, dass die bittern Mandeln einen stickstoffhaltigen Körper, das Amygdalin, enthalten, welches in Folge seiner Zerlegung durch Emulsin unter andern Producten Cyanwasserstoff und Bittermandelöl (Benzaldehyd) liefert; da bei dieser Spaltung Zucker gebildet wird, so wurde dasselbe wegen seiner indifferenten Natur zu den Glykosiden gestellt. Aus den bittern Mandeln wird nach dem Auspressen des fetten Oeles entweder ein blausäurehaltiges Wasser oder

ein blausäurehaltiges ätherisches Oel gewonnen, das erste ein viel gebrauchtes pharmaceutisches Präparat, das letztere mehr ein Parfümerei- und Conditorei-Artikel.

Die Spaltung des Amygdalins ($C^{40}H^{27}NO^{22}$) ist nun derartig, dass aller Stickstoff in Form von Cyanwasserstoff austritt und aus 1 Aeq. Amygdalin sich 1 Aeq. Cyanwasserstoff bildet. Diese Annahme steht fest, wenngleich der bei weitem grösste Theil des Cyanwasserstoffs sich nicht im freien, d. h. ungebundenen, durch Silberlösungen direct fällbaren Zustand findet, sondern in einer ganz eigenthümlichen Verbindung mit Benzaldehyd, worüber Feldhaus im Archiv der Pharmacie (Aprilheft 1863) wie in der Zeitschrift für analyt. Chemie (III. 34.) in einer sehr gediegenen Arbeit berichtet hat.

Der Fabrikant, der das ätherische Bittermandelöl durch Destillation im Grossen gewinnt; der Pharmaceut, der den Blausäuregehalt seines selbst dargestellten Bittermandelwassers quantitativ bestimmt, beide stimmen darin überein, dass die Ausbeute an ätherischem Oel, so wie der Gehalt an Blausäure oft merklich variiren, und besonders ist es der erste, welcher die grössten Differenzen nachzuweisen vermag. Da aber das Bittermandelöl, wie die Cyanwasserstoffsäure, zurückgeführt werden können und müssen auf diejenige Verbindung, aus der sie durch eine ganz eigenthümliche Zersetzung entstanden sind, auf das Amygdalin, so ist natürlich, dass von der Menge des letzteren absolut bedingt ist die Menge der beiden Zersetzungsproducte. Obgleich vor beinahe 30 Jahren längere Zeit in Strassburg mit der Darstellung von Bittermandelöl beschäftigt, und aus eigener Erfahrung mit der wechselnden Ausbeute an ätherischem Oel bekannt, ist es doch für heute nicht meine Absicht, hierauf näher einzugehen, sondern beabsichtige ich, mich mehr auf den pharmaceutischen Standpunct zu stellen.

Betrachten wir die drei bekannten Stoffe in den bittern Mandeln, Amygdalin, Emulsin und fettes Oel, näher, was ihr relatives Verhältniss unter einander betrifft, so

wissen wir, dass der stickstofffreie Bestandtheil, das fette Oel, gegenüber den beiden stickstoffhaltigen bei weitem überwiegend ist, müssen aber auch zugeben, dass zunächst der Einfluss der Atmosphärilien nicht ohne Einfluss auf das quantitative Verhältniss während der Reifezeit der Früchte sein werde, wie wir ja in unserm Klima beim Weinstock, beim Stein- und Kernobst wesentlichen Unterschied in Bezug auf den Gehalt an Zucker und Säure finden, je nachdem der Sommer trocken oder nass, heiss oder kühl war. Zwar dürfte der stickstofffreie Bestandtheil, das fette Oel, eine grössere Abhängigkeit von den Witterungsverhältnissen zeigen, als die beiden stickstoffhaltigen, die ohnehin in geringerer Menge sich finden. Das Alter der Früchte, wie auch die Aufbewahrung werden wohl Schwankungen in dem relativen Verhältnisse der genannten Stoffe verursachen; die grösste Differenz dürfte sich indessen durch absichtliche Vermischung mit süssen Mandeln, wozu der niedrige Preis der letzteren veranlassen könnte, ergeben.

Das officinelle Bittermandelmasser, ein an Literatur sehr reiches pharmaceutisches Präparat, hat in Betreff seiner Darstellung mannigfache Vorschläge und Verbesserungen erfahren, alle dahin zielend, den ganzen Gehalt an Amygdalin in Form von mit blausäurehaltigem Oel geschwängerten Wasser zu erhalten. Die neueste und von den früheren Methoden abweichendste Vorschrift gab vor etwa zwei Jahren mein ehrenwerther College Mich. Pettenkofer in München, der auf ganz rationelle Art eben in einer nicht vollständigen Zersetzung des Amygdalins die wechselnden Mengen von ätherischem Oel und Blausäure erklären und durch geeignete Aenderungen diese Fehlerquellen beseitigen wollte.

Nach meiner unmassgeblichen Meinung sind wir aber bis jetzt in der Erklärung dieser wechselnden Mengen von ätherischem Oel und Blausäure um keinen Schritt dem Ziele näher gekommen. Da aber die Zersetzungsproducte des Amygdalins selbst in ihrer Quantität genau

gegeben sind, so kann es nur einen einzigen Weg geben, der diese Differenzen erklärt, nämlich die directe Bestimmung des Amygdalins. Wenn wir in dem süssen Traubensaft die Menge des Zuckers, so wie der freien Säure quantitativ bestimmen, so haben wir ein richtiges Urtheil über den Alkoholgehalt des gegohrenen Weines, und ebenso muss, wenn die Menge des Amygdalins in einer Sorte bitterer Mandeln auf zweckmässige und genaue Weise ermittelt ist, auch die Menge des ätherischen Oels wie der Blausäure für uns eine bekannte sein, und hängt es alsdann nur von den Operationen und den nöthigen Cautelen ab, die berechnete Menge auch durch den Versuch zu erhalten.

Ich kann nun zwar nicht glauben, dass dieser Gedanke nicht auch schon von Andern gefasst worden wäre; indessen zeigt die Constitution des Amygdalins, dass eine einfache und genaue Bestimmung nicht leicht sein werde, und darin mag der Grund liegen, dass der von mir eingeschlagene Weg wenigstens nicht mit Erfolg durchgeführt worden ist. In Nachfolgendem werde ich nun meine Versuche und deren Resultate beschreiben.

Die bittern Mandeln wurden gröblich gepulvert, gepresst, aufs Neue umgestossen und nochmals gepresst. Die Erwärmung der Pressplatten durch heisses Wasser, wie solche Pettenkofer zuerst angegeben, fand ich ebenfalls sehr zweckmässig, wie überhaupt dadurch ein leichteres Abfliessen des fetten Oels bezweckt und die ohnehin langweilige Operation beschleunigt wird. Um in die Gewinnung des Oels eine gewisse Gleichförmigkeit der Ausbeute zu bringen, wurden je 20 Unzen gröblich zerstossene Mandeln in Arbeit genommen und so lange gepresst, bis 7 Unzen fettes Oel erhalten worden waren, eine Menge, welche genau 35 Proc. entspricht und welche auch von allen untersuchten Mandeln geliefert wurde. Spätere Versuche haben gezeigt, dass damit nicht alles fette Oel entfernt ist; indessen schien mir eine solche

gleichmässige Behandlung wegen der späteren, damit anzustellenden Versuche absolut nothwendig.

Die auf diese Art erhaltenen Presskuchen konnten jetzt ins feinste Pulver verwandelt werden, welch' letzteres sich nicht allein für die Gewinnung des Amygdalins, sondern auch für die Darstellung von Bittermandelwasser eignet.

Wenn es sich um die quantitative Bestimmung irgend eines Stoffes in einem Pflanzentheile handelt, so kann eine solche bloss dann eine genaue sein, wenn der Pflanzenstoff vollständig erschöpft, resp. die ganze Menge des zu bestimmenden Körpers in Lösung gelangt. Um das Amygdalin aus den Presskuchen der bittern Mandeln zu gewinnen, liegen zwei Wege vor: der eine die Behandlung mit siedendem absoluten Alkohol, wodurch das Emulsin in unlöslicher Form abgeschieden, von Zucker und andern fremden Stoffen nur wenig in Lösung kommen, der andere durch Eintragen in kochendes Wasser, wobei das Emulsin coagulirt, Zucker und andere Stoffe nebst Amygdalin in wässerige Lösung übergehen. Ich wählte den ersteren Weg, der zur Darstellung des Amygdalins eingeschlagen wird; mit welchem Erfolge werden die Versuche lehren.

Nun folgte die Behandlung mit siedendem Alkohol von 97 Proc. in dem von Mohr angegebenen Apparate, wozu ich einen in einem kleineren Massstabe für 3—4 Unzen Substanz anfertigen liess. So angenehm es sich auch mit diesem Apparate arbeiten liess und so zweckmässig derselbe im Princip ist, so konnte ich doch niemals dahin gelangen, 50 Grm. feinstgepulverter Presskuchen von bittern Mandeln so vollständig von Amygdalin zu befreien, dass nach Digestion des Rückstandes mit einer Emulsion von Stück für Stück zuvor versuchten süssen Mandeln kein Geruch nach Bittermandelöl sich erzeugt und das Product der Destillation mit Wasser keine Reaction auf Blausäure gezeigt hätte. Ich darf die Construction des Mohr'schen Aether-Extractionsapparats als bekannt voraussetzen, und kann

nur in der Beschaffenheit des feinen Pulvers, das den Alkoholdämpfen ein natürliches Hinderniss entgegensetzt, den Grund einer nicht vollständigen Erschöpfung finden. Diesem Uebelstande folgte bald ein zweiter. Die alkoholische Lösung war in der Wärme klar, trübte sich beim Erkalten in Folge einer Abscheidung von fettem Oel, das beim Filtriren ungemein zäh am Filter anhing. Die spätere Fällung des Amygdalins durch Aether zeigte immer Spuren von fettem Oel, dessen Entfernung eine erneute Behandlung mit Aether nöthig machte. Drittens endlich ist noch ein weiterer Körper durch den absoluten Alkohol in Lösung gekommen, der, in der Mischung von Alkohol und Aether theilweise löslich, die Abscheidung des Amygdalins aus der Mutterlauge erschwerte, ja auf einfache Weise fast unmöglich machte. Die Versuche, zuerst das fette Oel durch Aether auszuziehen und dann erst die Behandlung mit absolutem Alkohol folgen zu lassen, entfernten zwar den zweiten Fehler, liessen aber den ersten und dritten bestehen. Dass in der That die Darstellung des Amygdalins, selbst im Grösseren, mit dem letzten Fehler behaftet ist, zeigen die Mutterlaugen, so wie eine selbst bei genauester Arbeit geschmälerte Ausbeute.

Nachdem ich mich überzeugt, dass auf dem angestrebten Wege eine vollständige Erschöpfung der bittern Mandeln schwierig, eine genaue Abscheidung des Amygdalins in reiner wägbarer Form ohne bedeutende Fehlerquellen, nicht zu erreichen ist, so habe ich den Weg der Bestimmung des Amygdalins als solches verlassen und mich nach einem andern umgesehen, der zum Ziele führen sollte.

Liebig und Wöhler in ihrer Arbeit über die Bildung des Bittermandelöls (*Ann. der Chem. u. Pharm. XXI. 9*) erwähnen einer Reaction von übermangansaurem Kali auf Amygdalinlösung, unter Vermeidung eines Ueberschusses von ersterem; unter schneller Zersetzung findet ein Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat statt, die

überstehende Flüssigkeit ist farblos und vollkommen neutral. Beim Erhitzen findet Entwickelung von Ammoniak statt und nach dem Kochen ist der Rückstand stark alkalisch. Diese letzteren Erscheinungen beweisen das Vorhandensein von cyansaurem Kali. Es liegt also im Amygdalin eine Cyanverbindung vor, welche durch Oxydationsmittel in Cyansäure übergeführt und dann in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden kann; ferner giebt dasselbe mit reinen Alkalien gekocht, Ammoniak aus.

Nach diesem Verhalten lag die Möglichkeit nahe, den Stickstoff des Amygdalins in Form von Ammoniak zu bestimmen und daraus rückwärts das Amygdalin berechnen zu können.

Es wurde reines krystallisirtes Amygdalin durch reine Kalilauge in der Kochhitze zerlegt, das sich entwickelnde Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und durch Platinchlorid gefällt.

1. 1,496 Grm. Amygdalin gaben auf diese Weise 0,677 Platinsalmiak = 0,04244 Stickstoff oder 2,837 Proc.

2. 2,073 Grm. Amygdalin gaben auf gleiche Weise 0,932 Platinsalmiak = 0,05843 Stickstoff oder 2,818 Proc.

Das mit 4 Aeq. Wasser krystallisirende Amygdalin enthält bei einem Atomgewicht = 493 an Stickstoff

	2,839 Proc.
Gefunden	1. 2,837 Proc.
	2. 2,818 „

Um ganz gewiss zu sein, dass der durch Platinchlorid erhaltene Niederschlag wirklich Ammonium-Platinchlorid sei, wurde der Gehalt an Platin bestimmt.

3. 1,459 Grm. Platinsalmiak aus Versuch 1. erhalten, hinterliessen 0,650 Grm. Platin = 44,55 Proc.

4. 1,157 Grm. Platinsalmiak, aus Versuch 2. erhalten, hinterliessen 0,513 Grm. Platin = 44,318 Proc.

Reiner Platinsalmiak giebt 44,307 Proc. Platin.

Es steht also unzweifelhaft fest, dass das Amygdalin durch reine Alkalien in der Kochhitze vollständig zer-

legt, aller Stickstoff als Ammoniak ausgetrieben, als Platinsalmiak bestimmt und hieraus rückwärts das Amygdalin berechnet werden kann.

Die aus Versuch 1. gefundene Menge Stickstoff von 2,837 Proc. entspricht 1,495 Grm. krystallisirtem Amygdalin; in Arbeit genommen wurden 1,496 Grm.

Die aus Versuch 2. gefundene Menge Stickstoff von 2,818 Proc. entspricht 2,058 Grm. Amygdalin; in Arbeit genommen wurden 2,073 Grm.; ferner ergiebt sich daraus auch die Möglichkeit, die Reinheit eines käuflichen Amygdalins quantitativ zu ermitteln.

Nachdem also eine genaue Bestimmung des Amygdalins durch Alkalien gefunden war, welche von einem vorherigen Ausziehen des Amygdalins aus der Bittermandelkleie Umgang zu nehmen versprach, wurde zur directen Behandlung der letzteren mit Kali- und Natronlauge geschritten. Allein so einfach dieser Weg schien, er musste eben so schnell auch wieder aufgegeben werden. Der Rückstand von fettem Oel verursachte beim Kochen ein solches Schäumen, dass eine vollständige Zerlegung ohne Uebersteigen der Masse, selbst in einer sechsmal grösseren Retorte, nicht erzielt werden konnte. Kali wie Natron, stärkere wie schwächere Laugen zeigten keinen Unterschied, weshalb dieser Weg, was die Anwendung der Alkalien betrifft, verlassen wurde.

Die Reihe kam nun an Kalk- und Barythydrat. Beide hatten hinreichende Alkalinität, das Amygdalin zu zerlegen; beide bildeten mit der vorhandenen Menge fetten Oeles eine in Wasser unlösliche Verbindung, und so schien der Weg, unsern Zweck zu erreichen, geebnet.

50 Grm. derselben feingepulverten Bittermandelkleie wurden mit 2 — 3 Unzen reinem Kalkhydrat und Wasser in eine Retorte gebracht und $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Sieden erhalten; das sich entwickelnde Ammoniak, durch Chlorwasserstoff aufgefangen, wurde durch Platinchlorid gefällt. Schon bei der Fällung zeigte sich die Gegenwart eines fremden Körpers; unter dem Mikroskop be-

trachtet, fand sich zwischen den regelmässigen Octaëdern und deren Combinationen ein hellerer, weniger deutlich krystallisirter Körper. Die aus obiger Behandlung erzielte Platinverbindung wog 5,015 Grm.

5. 0,887 Grm. dieser Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,385 Grm. metallisches Platin, entsprechend 43,405 Proc.

Da reiner Platinsalmiak 44,307 Proc. Platin enthält, so musste in der untersuchten Verbindung eine stickstoffhaltige Base sein, deren Atomgewicht grösser ist als das des Ammoniaks.

Das Auftreten einer zweiten stickstoffhaltigen Base führte mich auf den Gedanken, dass das Emulsin der bittern Mandeln diesen Körper beim Kochen mit Kalkhydrat liefern dürfte. Um diesen Gegenstand zur Entscheidung zu bringen, wurden 50 Grm. Süssmandelkleie mit Kalkhydrat und Wasser destillirt, das Destillationsproduct in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und durch Platinchlorid gefällt; es wurden erhalten 2,040 Grm. Platindoppelsalz. Hier wurde dieselbe Beobachtung gemacht bei der Fällung durch Platinchlorid, wie in dem so eben beschriebenen Versuche. Das in Chlorwasserstoffsäure aufgefangene Destillationsproduct wurde zur Verjagung der freien Säure im Wasserbade bis auf ca. 1 Unze eingedampft. Platinchlorid erzeugte sogleich einen hellgelben, wenig krystallinischen Niederschlag; beim Eindampfen der mit überschüssigem Platinchlorid versetzten Lösung bildeten sich in der Platinschale an der Peripherie der im Wasserbade verdampfenden Flüssigkeit schwarze Ränder, Zeichen von begonnener Zersetzung oder sehr leichter Zersetzbarkeit. Die bei 100° C. getrocknete Platinverbindung löst sich in vielem Wasser beim Kochen bis auf etwa $^1/_4$ auf; beim Erkalten krystallisirte gewöhnlicher Platinsalmiak heraus; weiter eingedampft, wird dieselbe Verbindung nochmals erhalten. Die Mutterlauge, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, zeigt nach 8—14 Tagen unter dem Mikroskop

neben den Octaëdern des Platinsalmiaks den schon beobachteten, hellgelb gefärbten, fremden Körper. Um die Natur dieses fremden Körpers näher kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge von Süssmandelkleie mit Kalkhydrat und Wasser destillirt, das Destillationsproduct in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und im Wasserbade vollständig eingetrocknet. Der scharf getrocknete Salzrückstand mit absolutem Alkohol von 97 Proc. behandelt, gab a) eine Lösung, b) einen Rückstand von ungelöstem Salz.

6. Die Lösung a) giebt mit Platinchlorid eine hellgelbe, scheinbar nur wenig krystallinische Fällung.

1,505 Grm. der bei 100° C. getrockneten Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,663 Grm. Platin = 44,053 Proc.

7. Der in absolutem Alkohol unlösliche Rückstand b) wurde nach dem Lösen in Wasser mit Platinchlorid gefällt.

1,157 Grm. Platinverbindung bei 100°C. getrocknet, hinterliessen 0,513 Grm. metallisches Platin = 44,339 Procent.

Während der in absolutem Alkohol unlösliche Rückstand nichts als Salmiak ist, enthält das in a) gelöste Salz einen Körper mit höherem Atomgewichte.

Bei einem zweiten grösseren Versuche, der auf die gleiche Weise mit süsser Mandelkleie angestellt worden, wurde das im Wasserbade eingetrocknete Salz gewogen und 4,35 Grm. erhalten. Mit kaltem absoluten Alkohol von 97 Proc. nach längerem Schütteln und Stehenlassen behandelt, wurden Filtrat und Rückstand untersucht.

8. Das Filtrat, im Wasserbade eingedampft und gewogen, gab einen Rückstand von 1,827 Grm.; in Wasser gelöst und durch Platinchlorid gefällt, wurden erhalten 6,605 Grm.

Die erhaltene Platinverbindung von 6,605 Grm. würde 1,58 Grm. Chlorammonium entsprechen. Das in absolutem Alkohol lösliche Salz besteht demnach aus einer

Verbindung, welche ein höheres Atomgewicht als Chlorammonium besitzt.

9. 1,326 Grm. der Platinverbindung hinterliessen 0,578 Grm. Platin = 43,59 Proc., während reiner Platinsalmiak 44,403 Proc. hinterlässt.

10. Das in absolutem Alkohol unlösliche Salz, in Wasser gelöst und durch Platinchlorid gefällt, gab eine Platinverbindung, von welcher

1,326 Grm. beim Glühen 0,590 Grm. Platin hinterliessen = 44,49 Proc., also reiner Platinsalmiak.

Da bei diesen Versuchen eine kleine Quantität des neuen Platinsalzes erhalten worden war, so wurde die Löslichkeit desselben in Wasser, in Alkohol von 81 und 97 Proc. bestimmt.

11. Gesättigte Lösung in Wasser, dieselbe ist goldgelb gefärbt.

a) 55,667 Grm. derselben hinterliessen 0,507 Grm. Salz.
b) 51,760 „ „ „ 0,480 „ „

Daraus ergiebt sich die Löslichkeit

a) in 109,8
b) „ 107,83

1 Theil Salz im Mittel in 108,8 Theilen Wasser.

12. Gesättigte Lösung in Alkohol von 87 Procent, schwach gelblich gefärbt.

a) 61,150 Grm. hinterliessen 0,075 Grm. Platin = 0,1693 Platinverbindung (als Platinsalmiak berechnet).
b) 38,220 Grm. hinterliessen 0,039 Grm. Platin = 0,08904 Platinverbindung (als Platinsalmiak berechnet).

Daraus ergiebt sich die Löslichkeit

nach a) in 361,2
„ b) in 429,24.

1 Theil Salz löst sich im Mittel in 395,22 Theilen Alkohol von 87 Proc.

13. Gesättigte Lösung in Alkohol von 97 Proc., kaum sichtbare Färbung.

111,54 Grm. hinterliessen 0,017 Grm. Platin = 0,0384 Grm. Platinverbindung.

Digitized by Google

1 Theil Salz löst sich in 2904,7 Th. Alkohol von 97 Procent.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Platinverbindung in Wasser und Alkohol zeigen, dass die Platinverbindung eine andere als Platinsalmiak ist.

Während das Amygdalin durch Behandlung mit Alkalien und alkalischen Erden seinen Gehalt an Stickstoff in Form von Ammoniak abgiebt, letzteres auf vollständige Weise durch Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und durch Platinchlorid bestimmt werden kann, scheint das Emulsin, welches in süssen wie in bittern Mandeln enthalten ist, ebenfalls eine Veränderung resp. Zerlegung durch dieselben Agentien zu erleiden. Ob eine stickstoffhaltige Base und Ammoniak, oder eine leicht zersetzbare organische Base sich bilden, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, da für den Augenblick Material und Zeit dazu mangelt. Es blieb nur noch folgende Frage zu erledigen übrig: Da es nicht ausgemacht ist, ob ausser Amygdalin und Emulsin nicht noch ein dritter stickstoffhaltiger Körper in den bittern Mandeln sich findet, der ähnlich wie das Emulsin bei Behandlung mit alkalischen Erden Ammoniak oder eine stickstoffhaltige Base entwickelt, ist es überhaupt möglich, eine Controle für den Stickstoff- resp. Ammoniakgehalt des Amygdalins zu bekommen?

Liebig und Wöhler haben gelegentlich ihrer Untersuchung über die Bildung des Bittermandelöls das Amygdalin einer Behandlung mit Barythydrat und Wasser unterworfen und hierbei neben Entwickelung von Ammoniak die Bildung einer neuen Säure, welche sie Amygdalinsäure nannten, beobachtet. Dieselbe bildet sich aus dem Amygdalin durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser unter Austreten von 1 Aeq. Ammoniak.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{40}H^{27}NO^{22}} + 2\,HO - H^3N = \underset{\text{Amygdalinsäure.}}{C^{40}H^{26}O^{24}}.$$

Die amygdalinsauren Salze von Baryt, Zink und Kalk sind in Wasser leicht löslich und trocknen leicht zu einer

gummiartigen Masse ein, gestatten also nicht eine quantitative Bestimmung; das Silbersalz reducirt sich schnell zu Metall. Dagegen schien mir die Zerlegung des amygdalinsauren Baryts durch Schwefelsäure und die Bestimmung der Säure als schwefelsaurer Baryt eine Sache der Möglichkeit. Zu den folgenden Versuchen wurde krystallisirtes Barythydrat verwendet, um eine genauere Bestimmung der Amygdalinsäure resp. des Amygdalins zu erhalten. Es wurde mit dem Amygdalin verfahren, wie bei der Zersetzung durch Alkalien beschrieben worden; der rückständige Kolben- oder Retorteninhalt wurde mit heissem destillirten Wasser verdünnt und durch einen Strom von Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, nach dem Filtriren die neutral reagirende Flüssigkeit durch Schwefelsäure zersetzt, der ausgewaschene und geglühte schwefelsaure Baryt nach Anleitung von Fresenius mit etwas Salzsäure und heissem destillirten Wasser behandelt, getrocknet, geglüht und gewogen.

14. 0,898 Grm. Amygdalin mit 2 Drachmen Barythydrat und Wasser gekocht, gaben 0,438 Grm. Platinsalmiak (entsprechend 0,896 Grm. krystallisirtem Amygdalin) und 0,560 Grm. schwefelsaurem Baryt.

15. 1,497 Grm. Amygdalin (nicht vollständig von fettem Oel befreit) ebenso behandelt, gaben 0,632 Grm. Platinsalmiak und 0,717 Grm. schwefelsauren Baryt.

16. 1,875 Grm. Amygdalin (ebenfalls nicht absolut rein) auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,795 Grm. Platinsalmiak und 1,187 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus 15. ergiebt sich, dass 0,632 Grm. Platinsalmiak entsprechen 1,395 Grm. Amygdalin = 93,18 Proc.

Aus 16, dass 0,795 Grm. Platinsalmiak entsprechen 1,704 Grm. Amygdalin = 92,48 Proc.

Wie schon oben erwähnt, gelingt es leicht, mit Alkalien oder alkalischen Erden die Reinheit des Amygdalins quantitativ nachzuweisen. Das zu 15. und 16. verwandte Amygdalin wurde im Verlauf dieser Untersuchung ge-

wonnen und war von fettem Oele nicht vollständig befreit worden.

Die Bestimmungen des amygdalinsauren Baryts, als schwefelsaurer Baryt, sind im Allgemeinen viel zu hoch ausgefallen und wird der Fehler in der Manipulation zu suchen sein. Wird in eine Barythydratlösung von stark alkalischer Reaction (wie sie hier bei einem Ueberschuss an Barythydrat vorkommt) nach geeigneter Verdünnung mit Wasser Kohlensäure eingeleitet, so wird nach einiger Zeit der Punct erreicht werden, wo die Flüssigkeit neutral reagirt und die Kohlensäure weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag erzeugt. Allein die Flüssigkeit enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Baryt in Form von Bicarbonat in Lösung, woher der bedeutende Ueberschuss an schwefelsaurem Baryt sich ergiebt, wenn dieselbe durch Schwefelsäure gefällt wird. Es wurde versucht, die mit Kohlensäure behandelte Barytlösung im Wasserbade bis zur Trockniss zu verdampfen, den amygdalinsauren Baryt in Wasser zu lösen und das Filtrat durch Schwefelsäure zu fällen. Auch in Bezug auf die Behandlung der Mandelkleie wurde bei Gegenwart anderer stickstoffhaltiger Körper ausser dem Amygdalin die unmittelbare Einwirkung des Barythydrats vermieden und einige Versuche gemacht, im Kochkolben die Mandelkleie mit heissem absoluten Alkohol zu behandeln, um auf dem angestrebten Wege zum Ziele zu gelangen.

17. 50 Grm. Bittermandelkleie No. I. wurden zur Entfernung des fetten Oeles mit Erdöläther, sodann zwei Mal mit kochendem absoluten Alkohol behandelt, siedend heiss filtrirt, der Alkohol im Wasserbade abgezogen, der Rückstand mit 4—5 Drachmen Barythydrat behandelt und auf die oben angegebene Weise 2,005 Grm. Platinsalmiak erhalten, entsprechend 4,103 Grm. Amygdalin.

18. 50 Grm. Bittermandelkleie No. II. mit grobem Süssholzpulver, das zuvor mit Wasser ausgezogen und getrocknet war, gemischt und drei Mal mit kochendem

absoluten Alkohol behandelt, den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit derselben Menge Barythydrat zerlegt, gaben 1,352 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 2, 767 Grm Amygdalin.

Die rückständige Barytlösung durch Kohlensäure gefällt, im Wasserbade eingedampft, filtrirt und auf 500 C.C. verdünnt; 250 C.C. gaben durch Schwefelsäure gefällt 0,560 Grm. schwefelsauren Baryt = 2,1964 Grm., also in 500 C.C. 4,3928 Grm. Amygdalin. Hierbei ist zu bemerken, dass der absolute Alkohol aus der Süssholzwurzel einen gelben Farbstoff löst, deshalb mit tiefgelber Farbe abläuft; dass durch die Einwirkung von Barythydrat eine weitere Veränderung, die nicht näher bekannt ist, statt findet, vielleicht eine Verbindung des Baryts mit einer organischen Säure, welche später durch Schwefelsäure zerlegt und so die Ursache des Ueberschusses an schwefelsaurm Baryt ist.

19. 32,5 Grm. Bittermandelkleie No. II. 4 Mal mit je 10 Unzen kochendem absoluten Alkohol nach einander ausgezogen, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit Barythydrat behandelt, gaben 1,243 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 2,543 Grm. Amygdalin; der Retorteninhalt nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kohlensäure behandelt, gab 0,664 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 2,613 Grm. Amygdalin. Das bei der Behandlung mit Barythydrat erhaltene Destillationsproduct besass einen ganz eigenthümlichen Geruch, der an die fetten Säuren des Ricinusöls bei Behandlung mit Alkalien erinnerte.

20. 32,5 Grm. derselben Bittermandelkleie 3 Mal mit kochendem absoluten Alkohol behandelt und ganz wie bei 19. verfahren, gaben

1,115 Grm. Platinsalmiak = 2,2815 Grm. Amygdalin und
0,378 Grm. schwefelsauren Baryt = 1,482 Grm. Amygdalin.

21. 32,5 Grm. Bittermandelkleie No. I. gaben 3 Mal mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen und ebenso

verfahren wie bei 19., 1,302 Grm. Platinsalmiak = 2,664 Grm. Amygdalin.

Bei den Versuchen 20. und 21. wurde bei dem Destillationsproduct derselbe eigenthümliche Geruch bemerkt, der in der Einwirkung des Barythydrats auf das rückständige fette Oel der Kleie seine Entstehung finden dürfte.

Stellen wir die Versuche 17. bis 21. zusammen und bemerken, dass die beiden Sorten bittere Mandeln I. und II. 35 Proc. fettes Oel durch Auspressen verloren hatten, dass 50 Grm. Mandelkleie = 76,92 Grm. bitteren Mandeln und 32,5 Grm. Kleie = 50 Grm. bitteren Mandeln sind und berechnen das gefundene Amygdalin auf Procente, so ergiebt sich der Gehalt an Amygdalin

für die Sorte I.	nach Versuch	17.	zu	5,334 %	Mittel 5,331 %
	„ „	21.	„	5,328 %	
für die Sorte II.	„ „	18.	„	3,547 %	Mittel 4,415 %
	„ „	19.	„	5,086 %	
	„ „	20.	„	4,563 %	

Obwohl die Versuche 17. und 21. übereinstimmen, was von 18. bis 20. nicht gesagt werden kann, so schien mir doch der ganze seitherige Weg, d. h. das Amygdalin aus dem alkoholischen Auszuge zu bestimmen, ein verfehlter und wurde auf einen andern, den letzten und einzig noch möglichen, übergegangen. Eingangs dieser Arbeit wurde erwähnt, dass die Bittermandelkleie entweder durch kochenden absoluten Alkohol ausgezogen, oder aus derselben durch Eintragen in kochendes Wasser in Folge der Gerinnung des Emulsins eine wässerige Lösung des Amygdalins erhalten werden könne, und auf diese Weise wurde das Wort der Schrift wahr: der Stein, den die Bauleute verwarfen, ist zum Eckstein geworden.

Trägt man feingepulverte Bittermandelkleie in kochendes Wasser ein und lässt einige Minuten kochen, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich leicht coliren, nicht aber filtriren lässt. Zusatz von Alkohol hebt die milchige Beschaffenheit der Flüssigkeit nicht auf; Essig-

Digitized by Google

säure erzeugt einen nicht bedeutenden, jedoch voluminösen Niederschlag, der sich in der Ruhe absetzt. Eine klare, den Molken ähnliche Flüssigkeit wird erhalten, welche sich filtriren lässt; der auf dem Filter bleibende Rückstand lässt sich mit Wasser auswaschen. Behandelt man die feingepulverte Bittermandelkleie zur Entfernung des fetten Oeles mit Erdöläther und trägt die getrocknete Masse in kochendes Wasser, so erhält man durch Coliren eine milchige Flüssigkeit, die sich weder filtriren lässt, noch auf Zusatz von Essigsäure hell sich absetzt.

Da mit der wässerigen filtrirten Auflösung des Amygdalins die Eingangs dieser Arbeit beschriebene Behandlung mit Barythydrat erfolgen sollte, so wurde statt Essigsäure zur Fällung Schwefelsäure (20 Tropfen der verdünnten Säure) genommen, um damit alle Säure wieder zu entfernen.

Bittermandelkleie III. 25 Unzen bittere Mandeln gaben beim Auspressen $9^3/_4$ Unzen fettes Oel; der rückständige Kuchen wog $14^3/_4$ Unzen.

22. 32,5 Grm. dieser Bittermandelkleie gaben mit Barythydrat behandelt und durch Platinchlorid gefällt 1,330 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 2,726 Grm. Amygdalin.

23. 32,5 Grm. derselben Bittermandelkleie gaben auf dieselbe Weise behandelt 1,495 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,058 Grm. Amygdalin. Der Gehalt an Amygdalin ist aus 22. 2,726 Grm.

„ 23. 3,056 „

im Mittel 2,892 Grm.

Bittermandelkleie IV.

$25^1/_2$ Unzen bittere Mandeln gaben $10^1/_4$ Unzen fettel Oel
$25^1/_2$ „ „ „ „ $9^3/_4$ „ „ „

im Mittel 10 Unzen.

24. 30 Grm. Bittermandelkleie gaben auf die angegebene Weise behandelt 1,590 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,254 Grm. Amygdalin.

25. 30 Grm. derselben Bittermandelkleie gaben 1,592 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,258 Grm. Amygdalin.

Der Gehalt an Amygdalin berechnet sich

aus 24. zu 3,254 Grm.
„ 25. „ 3,258 „
im Mittel zu 3,256 Grm.

Bittermandelkleie V. $25^1/_2$ Unzen bittere Mandeln gaben $10^5/_8$ Unzen fettes Oel und $13^1/_2$ Unzen Farina.

26. 30 Grm. Bittermandelkleie gaben 1,610 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,294 Grm. Amygdalin.

27. 30 Grm. derselben Bittermandelkleie gaben 1,500 Grm. Platinsalmiak entsprechend 3,069 Grm. Amygdalin.

Der Gehalt an Amygdalin berechnet sich

aus 26. zu 3,294 Grm.
„ 27. „ 3,069 „
im Mittel zu 3,1215 Grm.

Bittermandelkleie VI. $25^1/_2$ Unzen bittere Mandeln gaben $10^1/_8$ Unzen fettes Oel und $14^5/_8$ Unzen Kleie.

28. 30 Grm. dieser Mandelkleie gaben 1,570 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,2128 Grm. Amygdalin.

29. 30 Grm. derselben Kleie gaben 1,555 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,182 Grm. Amygdalin.

Amygdalin berechnet sich

aus 28. zu 3,2128 Grm.
„ 29. „ 3,182 „
im Mittel zu 3,1974 Grm.

Die Versuche 22. bis 29. sind mit 4 verschiedenen Sorten bitterer Mandeln gemacht und zeigen unter sich eine genügende Uebereinstimmung.

Leider geht Zeit und Musse, theilweise auch Material mir ab, diese Arbeit weiter zu Ende zu führen, was ich mir auf später vorbehalten muss.

Es bleibt zu erforschen übrig, ob wirklich die Bestimmung des amygdalinsauren Baryts in Form von schwefelsaurem nicht Zahlen giebt, welche der aus dem Platinsalmiak berechneten Menge Amygdalin hinlänglich nahe

kommen. Während die ersten Barytbestimmungen stets ein Plus, oft das Doppelte, an Amygdalin ergaben, wurden bei den Versuchen 22. bis 27. nur zu geringe Mengen erhalten.

Versuch	22.	gab	0,093	Grm.	schwefelsauren Baryt;
„	23.	„	0,340	„	Zahlen, welche oft kaum die Hälfte des aus dem Platinsalmiak berechneten Amygdalins gaben.
„	24.	„	0,358	„	
„	25.	„	0,670	„	
„	26.	„	0,310	„	
„	27.	„	0,370	„	

Dann ist durch Versuche nachzuweisen die Uebereinstimmung zwischen dem aus dem Platinsalmiak berechneten Amygdalin und dem aus der Blausäure berechneten. Diese müssen natürlich mit derselben Sorte Bittermandelkleie angestellt und jeder Verlust an Cyanwasserstoffsäure muss vermieden werden. Wollte man aus Destillationen im Grossen (d. h. mit 8—10 Pfd. Material) nach der durch Titrirmethode gefundenen Menge Cyanwasserstoff das Amygdalin berechnen, so würde das Resultat niemals übereinstimmen. Da das Amygdalin ein fast 17mal grösseres Atomgewicht besitzt als Cyanwasserstoff, so wird jeder Fehler in der Bestimmung des letzteren sich mit dieser Zahl multipliciren.

Ferner ist die durch kochendes Wasser erzielte Amygdalinlösung zu untersuchen, ob noch andere Stoffe und welcher Art in derselben vorhanden sind, die irgend einen Einfluss auf die Bestimmung des Amygdalins als Platinsalmiak haben könnten. Die überaus heisse Witterung dieses Sommers hat neben einer grossen Anzahl fast vergeblicher Versuche Zeit und Material aufgezehrt und muss ich mich für heute damit begnügen, nachgewiesen zu haben, wie auf einfachere Weise das Amygdalin in der Bittermandelkleie bestimmt werden kann. Den positiven Beweis, sowohl durch die Bestimmung des amygdalinsauren Baryts, so wie durch die im Bittermandelwasser bestimmte Menge Blausäure muss ich mir für später vorbehalten.

Ueber die Ursache der allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen;

von

G. C. Wittstein.

Wiederholt vorgekommene chemische Scheidungen von Gemengen und Legirungen edler Metalle, welche theils aus den bei Anfertigung künstlicher Gebisse abgefallenen Feilspänen, theils aus Bruchstücken alter Gebisse bestanden, gaben mir Gelegenheit, einige Erfahrungen zu sammeln, welche der Veröffentlichung nicht unwerth sind und unter denen die Erkennung der Ursache der bekannten allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen obenan stehen dürfte.

Diese Abfälle bestanden regelmässig im Wesentlichen aus Platin, Gold, Palladium und Silber (diese beiden immer als Legirung), gering verunreinigt durch Iridium, Eisen und Kupfer und vermengt mit Bruchstücken emaillirter Zähne, Sand und sonstigem Schmutze. Dass sie auch Osmium, und zwar in nicht unbedeutender Menge enthielten, wurde erst gegen Ende der Arbeiten zufällig erkannt, denn die Gegenwart dieses Metalles im verarbeiteten Platin zu vermuthen, lag kein Grund vor.

Die Quantitäten solcher Abfälle, welche ich jedesmal unter Händen hatte, waren verschieden, betrugen jedoch nie weniger als 3 Unzen und zuweilen nahe an 2 Pfund; ein Gemenge letzterer Art z. B. lieferte $16^1/_2$ Unzen Platinsalmiak und aus diesem über 7 Unzen Platin, 5 Unzen Silber, $4^1/_2$ Unzen Gold und $1^1/_2$ Unzen Palladium. Die meisten Zahnärzte verkaufen dergleichen Abfälle an Reisende um einen von diesen nach dem Augenmasse festgesetzten Preis; diejenigen aber, welche sich auf ihren Vortheil besser verstehen, lassen die Metallabfälle für eigene Rechnung scheiden.

Die Extraction der einzelnen Metalle aus diesen Abfällen habe ich stets auf folgende Weise ausgeführt:

1. Zuerst wurden die Abfälle in eine dünne flache Porcellanschale geschüttet, diese über ein mässiges Kohlenfeuer gestellt und sobald der Boden der Schale schwach glühte, ihr Inhalt mit einem blanken eisernen Spatel fleissig umgestochen. Diese Operation bezweckte die Zerstörung aller vorhandenen organischen Materien (Holzsplitter, Wachs etc.) ohne ein Zusammenschmelzen einzelner Theile zu veranlassen, und konnte nach einer Viertelstunde als beendigt angesehen werden.

2. Der wieder erkaltete Inhalt der Schale wurde (bei kleineren Mengen) in einem Setzkolben oder (bei grösseren Mengen) in eine tubulirte Retorte gethan — das eine oder andere Gefäss so geräumig, dass die darin zu behandelnden Materialien nicht mehr als den vierten Theil ihres Inhalts einnahmen — mit dem doppelten Gewichte reiner Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. übergossen und im Sandbade einer mässigen Kochung unterworfen. War eine Retorte genommen, so wurde sie mit einer Vorlage verbunden und diese während der Operation abgekühlt. Sobald die Entwickelung braungelber Dämpfe ganz oder fast ganz aufgehört hatte, goss man eine neue kleine Portion Salpetersäure hinzu und wartete ab, ob abermals braungelbe Dämpfe auftreten würden; im verneinenden Falle wurde die Einwirkung der Säure als beendigt angesehen, im bejahenden fuhr man mit der Digestion fort und stellte später die Probe mit einer neuen Portion Säure nochmals an; diese zweite Probe erwies sich aber immer und die erste Probe fast immer als überflüssig.

Der Inhalt des Glasgefässes wurde mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt, filtrirt, der ungelöst gebliebene Antheil gewaschen, getrocknet und einstweilen bei Seite gelegt.

a) Die so erhaltene Lösung war tief braungelb; sie enthielt alles Silber, Palladium, aber auch Platin, da, wie bekannt, letzteres Metall bei Gegenwart von Silber in Salpetersäure nicht unlöslich ist.

Das Silber fällte man durch Salzsäure und reducirte es aus dem Chlorsilber durch Erhitzen mit dem gleichen Gewichte calcinirter Soda im hessischen Tiegel.

Die vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit engte man möglichst weit ein, setzte eine ausreichende Menge Salmiak und nach dessen Lösung das Fünffache des Ganzen Alkohol von 92 Proc. hinzu, um das Platin als Platinsalmiak niederzuschlagen. Derselbe (er besass meist eine ziegelrothe Farbe, enthielt also Iridium) wurde nach dem Absetzen mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in metallisches Platin (*a*) verwandelt.

Die vom Platinsalmiak getrennte Flüssigkeit wurde durch Kochen von allem darin befindlichen Weingeist befreit, die freie Säure durch kohlensaures Natron abgestumpft, das Palladium durch Quecksilbercyanid gefällt und der Niederschlag geglüht.

Da die vom Cyanpalladium getrennte Flüssigkeit noch ziemlich gelb gefärbt erschien, so war zu vermuthen, dass sie noch etwas Platin enthielt, was sich bei näherer Prüfung auch bestätigte. Um diesen Rest Platin gleich vollständig zu erhalten, digerirte man die Flüssigkeit mit Zinkblech in gelinder Wärme. Dadurch liess sich natürlich nicht vermeiden, dass auch das Quecksilber des im Ueberschuss zugesetzten Quecksilbercyanids, so wie das aus den Metallabfällen durch die Salpetersäure aufgelöste Kupfer mit niederfielen; ferner schied sich zuletzt auch etwas Eisenoxyd oder basisches Eisenoxydsalz (des Eisens der Metallabfälle) aus, und endlich musste der Niederschlag auch das im angewandten Zink etwa vorhandene Blei *) enthalten. Alle diese Beimengungen des gefällten Platins liessen sich jedoch, nachdem der schwarze Absatz ausgewaschen war, durch Digestion desselben mit verdünnter Salpetersäure leicht entfernen und gleichzeitig verschwanden dadurch auch die kleinen Fragmente angefressenen Zinkblechs, welche mit in den Ab-

*) Man sehe Wittstein's Vierteljahrsschrift, X. 214.

Google

satz gelangt waren. Bei der Schwierigkeit, das schwarze Metallpulver, welches sich auf dem Zink festgesetzt hatte, vollständig von demselben wieder abzuspülen, blieb mitunter nichts weiter übrig, als selbst grössere Zinkstücke mit in die Salpetersäure zu bringen. Das so von den übrigen Metallen befreite Platin (β) wurde endlich ausgeglühet.

b) Den bei der Behandlung der Metallabfälle mit Salpetersäure ungelöst gebliebenen Antheil, worin noch alles Gold nnd das meiste Platin sich befand, digerirte man anhaltend mit seinem sechsfachen Gewichte starken Königswassers (aus 1 Gewth. Salpetersäure von 1,33 und 3 Gewth. Salzsäure von 1,13 bestehend), wobei nur noch die kieseligen Zahnbruchstücke und grössere Stücke Platin zurückblieben. Letztere ebenfalls in Lösung zu bringen, war im vorliegenden Falle um so weniger nöthig, als sie sich aus dem Rückstande leicht herauslesen liessen.

Die tief braungelbe Lösung wurde weit eingeengt, mit Salmiak und Alkohol versetzt, der ausgeschiedene Platinsalmiak gesammelt und derselbe durch Glühen in metallisches Platin (γ) verwandelt.

Aus der von dem Platinsalmiak getrennten Flüssigkeit schlug man, nachdem der Weingeist verjagt war, das Gold mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul nieder.

Die vom Golde abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch etwas Platin, wurde daher wie oben in *a*) mit Zink behandelt, die schwarze Ausscheidung durch Salpetersäure vom anhängenden Kupfer, Eisen und event. Blei befreit und das so gereinigte Platin (δ) ausgeglüht.

Wenn das Palladium der Metallabfälle nicht vollständig in die Salpetersäure, womit dieselben zuerst behandelt worden waren, übergegangen wäre, so hätte der Rest in das Königswasser gelangen müssen und würde dann als Chlorür zwar der Zersetzung und Fällung durch den Eisenvitriol (bekanntlich reagirt derselbe wohl auf das salpetersaure Palladiumoxydul, nicht aber auf das Palladiumchlorür), jedoch nicht derjenigen des metalli-

schen Zinks entgangen, folglich mit in die letzterhaltene schwarze Ausscheidung und selbstverständlich auch in Salpetersäure, welche zur Reinigung derselben diente, gekommen sein. Die zu dieser Reinigung verwendete Salpetersäure zeigte indessen keine auf die Gegenwart von Palladium deutende braune oder bräunliche Färbung, sondern stets nur eine schwach blaugrüne (von Kupfer).

Platin wurde also auf dem beschriebenen Scheidungswege vier Mal gewonnen, und zwar zwei Mal (α und γ) zunächst als Platinsalmiak und zwei Mal (β und δ) sogleich als Metall.

Bei der Umwandlung beider Platinsalmiake in Platin durch Glühen (in einem Platintiegel) fiel es mir auf, dass der Inhalt des Tiegels, als er sich bereits in Rothglühhitze befand, noch immer Dämpfe ausstiess, während der reine Platinsalmiak, um völlig zersetzt zu werden, kaum bis zu jener Temperatur gebracht zu werden braucht. Da das Dampfen selbst nach viertelstündigem Glühen noch ungeschwächt fortdauerte, prüfte ich den Dampf durch den Geruch und erkannte nun sogleich an seiner scharfen stechenden Wirkung die Osmiumsäure. Ein den Tiegel während des Glühens unvollständig schliessendes Uhrglas beschlug sich allmälig mit einem weissen krystallinischen Anfluge, welcher nicht allein denselben Geruch ausstiess, sondern auch, mit einer Auflösung von Eisenvitriol, so wie von schwefligsaurem Natron betupft, schwarz wurde. Dass die erwähnten Dämpfe Osmiumsäure seien, konnte mithin keinem Zweifel unterliegen. Das Dampfen dauerte ziemlich lange und hörte bei einem Quantum von kaum 100 Gran rückständig gebliebenen Platins erst nach mehr als 1 Stunde auf.

Es war hiernach vorauszuschen, dass die beiden sogleich als Metalle erhaltenen Proben Platin (β und δ) ebenfalls Osmium enthalten würden, und bestätigte sich dies auch.

Leider wurde versäumt, eine jede Probe solchen bis zum Glühen gebrachten Platins vor dem weitern Erhitzen

bis zum Aufhören des Dampfens, zu wägen, um den dabei erlittenen Gewichtsverlust und dadurch den Gehalt an Osmium kennen zu lernen. Nur einmal geschah dies mit 92 Gran, welche nach fast einstündigem Glühen nur noch 87 Gran wogen, mithin über 5 Proc. (Osmium) verloren hatten.

Wenn nun schon die hierdurch — meines Wissens zuerst — constatirte Thatsache von einem nicht unbedeutenden Gehalte des verarbeiteten Platins an Osmium an sich von Wichtigkeit ist, so gewinnt sie noch dadurch an Interesse, dass sie zugleich auch die bekannte allmälige Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen erklärt. Dass diese Gewichtsabnahme immer nur eine sehr unbedeutende, einige Milligramm betragende ist, liegt offenbar in der compacten Beschaffenheit des Metalles, dessen Osmium bloss an der Oberfläche, d. h. da, wo es dem oxydirenden Einflusse der Luft unterliegt, entweichen kann und schon unter den Händen des Fabrikanten, in Folge wiederholten Ausglühens, wenigstens zum Theil entwichen sein muss.

Mit dieser allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen hängt sicherlich ihr allmäliges Sprödeund Brüchigwerden zusammen, denn durch das Entweichen des Osmiums wird der Zusammenhang der kleinsten Theilchen des Platins gelockert und unterbrochen.

Es bleibt jetzt noch die auf den ersten Blick räthselhafte Anwesenheit des Osmiums in denjenigen beiden Quantitäten von Platin (α und γ), welche aus Platinsalmiak erhalten worden waren, zu erklären übrig. Sowohl in der salpetersauren als auch in der salpeter-salzsauren Lösung befand sich das Osmium als Säure (OsO^4). Der zur vollständigeren Fällung des Platinsalmiaks angewandte Alkohol wirkte reducirend auf die Osmiumsäure, diese entweder gleich zu sich ausscheidendem Metall oder zu osmiger Säure (OsO^3) zurückführend, welch' letztere bei der Gegenwart überschüssigen Salmiaks Gelegenheit hatte, essigsaures Ammoniak zu bilden, das aber in Alkohol

unlöslich ist und sich mithin dem Platinsalmiak beimengte. Der zersetzende Einfluss des Alkohols erstreckte sich indessen nur auf einen Theil der vorhandenen Osmiumsäure, denn die beiden andern, aus den Mutterlaugen durch Zink niedergeschlagenen Portionen Platin (β und δ) enthielten ebenfalls Osmium.

Agriculturchemische Notizen;

von

Dr. H. Boehnke-Reich.

Der Kalk ist ein wichtiges und wesentliches Nahrungsmittel der Pflanzen, bildet oft einen bedeutenden, ja hauptsächlichen Gemengtheil des Bodens, und wo er in demselben fehlt oder nur in geringer Menge vorhanden ist, tritt häufig Unfruchtbarkeit der Aecker als Folge davon auf. Der kohlensaure Kalk ist dasjenige Material, welches bei der eigentlichen, freilich einseitigen Kalkdüngung in Anwendung kommt.

In Pommern finden sich ziemlich häufige Lager von sogenanntem Wiesenkalk, von welchem ich einige Vorkommnisse aus der Umgegend von Regenwalde speciell auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kalk zu untersuchen Gelegenheit hatte. Ueber den Gang der Analyse habe ich nur zu erwähnen, dass die Bestimmung der Kohlensäure, die dann auf kohlensauren Kalk berechnet wurde, mittelst des von Scheibler in Stettin construirten sehr empfehlenswerthen Apparats ausgeführt wurde.

Wiesenkalk von der Schmiedewiese. Bildet lockere Ballen, dunkelgrau mit schwarzen Partikeln und vielen Pflanzenresten.

Hygroskopisches Wasser	5,79 Proc.
Chemisch gebund. Wasser u. humose Substanz	23,78 „
Kohlensaurer Kalk	56,51 „
Gyps (kaum 1 Proc.), Talkerde, Sand, Thon	13,92 „
	100,00.

Wiesenkalk vom Krähenberge. Zusammengeballt, hellgrau, mit zahlreichen Pflanzenresten, enthielt:

Kohlensauren Kalk... 66,40 Proc.

Wiesenkalk von einem Gute. Staubig, hellgrau, mit wenig Pflanzenresten, enthielt:

Kohlensauren Kalk... 70,99 Proc.

Auf diesem Gute, das seit Generationen im Besitze derselben Familie ist, wurde der Beweis geliefert, dass Pietät und blindes Vertrauen auf die Ansichten und Methoden der Voreltern bei der Landwirthschaft nichts weniger als segensreich sei. Irgend ein Ahn hatte den Ausspruch gethan, dass eine auf dem Terrain des Gutes sich findende Erde Mergel sei, und seitdem wurde mit derselben unverdrossen gemergelt. Dem gegenwärtigen Besitzer schien die Sache doch nicht so recht plausibel, besonders da die Erfolge durchaus nicht befriedigten, und er gab den sogenannten Mergel zur Untersuchung. Diese ergab einen eisenschüssigen sandigen Lehm von der Zusammensetzung:

Wasser und Humus	2,08 Proc.
Kohlensaurer Kalk	2,49 „
Schwefelsaurer Kalk	0,76 „
Kohlensaure Magnesia	0,87 „
Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde	7,80 „
Sand, Thon	86,00 „
	100,00.

Steigt in dem Kalke der Gehalt an Thon und Sand, so geht er in Mergel über, der in lockern, erdigen Lagern und Anschwemmungen sich findet und oft schon an und für sich einen guten Ackerboden bildet. Je nach dem Vorwalten des einen oder andern Gemengtheiles unterscheidet man Thon-, Kalk- und Sandmergel mit sehr variabelm Gehalte an kohlensaurem Kalk. Ein Sandmergel im Weichbilde von Regenwalde, der für einen schweren Boden verwendet werden sollte, ergab die Zusammensetzung:

Kohlensauren Kalk	....	3,102 Proc.
Talkerde, Sand, Thon u. s. w.		96,898 „
		100,000.

Das Mergeln damit wurde unterlassen, da für jeden Morgen Landes circa 40 zweispännige Fuhren des Mergels erforderlich und die Kosten zu bedeutend waren, weshalb der Besitzer sich nach einem andern billigern und wirksamern Beidünger umsah.

Ein Sandmergel, Diluvialsand aus der Gegend von Treptow an der Rega, enthielt ab und zu eingestreute Reste von Muschelschalen. Die mechanische und chemische Analyse ergab:

Kies	4,72 Proc.		
Grand	9,79 „	Kohlensauren Kalk	9,172 Proc.
Groben Sand	13,71 „	„ „	9,105 „
Feinen Sand	71,78 „	„ „	4,717 „
	100,00.		

Das Gemenge von Grand, grobem und feinem Sand enthielt 5,531 Proc. kohlensauren Kalk.

Liegt unter der Ackerkrume oder dem ruhenden Boden eine Schicht von ganz anderer Zusammensetzung als die Decke, so heisst dieselbe Untergrund, der, wenn er dem Durchsickern des Wassers Widerstand leistet, als undurchlassender Grund bezeichnet wird. Uebt dieser durch seine Lage schädlichen Einfluss auf die Erträge der Aecker aus, so giebt er den gewöhnlichen Anlass zur Anlage von Drainage.

Auf einem Gute bei Regenwalde hatte sich in weiter Ausdehnung und grosser Mächtigkeit ein solcher Untergrund gebildet, eine felsenharte Verkittung von Sand durch Eisenoxyd, also eine Art Raseneisenstein, die mit dem Namen Ortstein bezeichnet wurde. Von der Drainage wollte der Besitzer, ich weiss nicht aus welchen Gründen, abstehen, dafür hatte er die Absicht, ein Eisenhüttenwerk auf den Ortstein zu gründen, das sich aber wohl schwerlich rentiren dürfte.

Der Ortstein ist sehr cohärent, dunkelbraunroth mit schwarzen Einsprengungen. Bei der Behandlung mit Salzsäure entwickelte sich Chlor, was auf einen Gehalt an Mangan deutet, der sich auch bestätigte. Die Analyse ergab:

Kalk	1,13	Proc.
Talkerde	1,60	„
Manganoxyd	0,24	„
Eisenoxyd	7,14	„
Phosphorsäure	2,44	„
Sand	87,45	„
	100,00.	

Pharmaceutische Notizen;

von

C. Feldmann in Wildungen.

Bessere Bereitung und damit besseres Erhalten einiger destillirter Wässer.

Wenn man die zu verwendenden Vegetabilien, als *Chamomilla, Foeniculum, Herbae,* vorzüglich aber *Flor. Sambuci* — auch wenn sie abgesiebt waren — schwach rüttelt und sich so stellt, dass man Sonnenstrahlen oder eine andere Beleuchtung vor sich hat (die Substanz also zwischen sich und der Beleuchtung), so sieht man förmliche Staubwolken aufsteigen quasi sich verflüchtigen; schüttet man jene Substanzen ohne Weiteres in die Blase, so füllt sich diese, wie auch der Helm, mit jenem Staube, das Destillat wird staubhaltig, es muss sich um so eher zersetzen und dies geschieht auch; sind auch die Staubkörperchen verschwindend klein — sie sind jedoch zu Milliarden da und daher nicht ohne Einfluss auf das Destillat.

Benetzt man nun die Substanzen hinreichend mit Wasser — also eine kleine Arbeit — so hört jenes Stäuben auf und die Destillate halten sich um so besser.

Krahn — billiger und praktisch für Decantir-Gefässe etc. — Sehr häufig, fast immer sind die Ausfluss-Oeffnungen an den Decantir-Gefässen so schlecht geformt, (ohne Wulst und ohne nach unten gebogen zu sein), dass regelmässig die Flüssigkeit an den Gefässen herunterläuft. Um dieses zu umgehen, nimmt man zwei Schreibfeder-Kiele (das eigentliche Horn), eins derselben wird auch als ein 1—2 Zoll langes Rohr am spitzen Ende abgeschnitten und in den durchbohrten Kork des Decantir-Gefässes eingepresst; der andere Kiel bleibt ganz und dient so als dichter und selbst für Alkalien und Säuren fast unangreifbarer Verschluss, der als Hahn kaum zu ersetzen ist.

Filtrirstäbe, saubere, fast nichts kostende und für die meisten Zwecke sehr praktische sind: die unzerschnittenen (circa 12—13 Zoll langen) Hölzchen resp. Stäbchen der Schwefelholz-Fabrikanten; Letztere geben sie gern ab; in den Probenkästen der Utensilien-Fabrik von Faubel & Comp. in Cassel figuriren sie bereits zu Nutz und Frommen der Apotheker; wer sie einmal benutzt hat, wird sie ferner ungern entbehren.

Einsammeln der Ameisen. Eine leichte und spassige Methode (die nur Ameisen, ohne Holz- und Erdtheile liefert), ist folgende: Man erbittet sich von seiner Ehehälfte eine wo möglich neue und damit noch recht glatte Sandschaufel (jenes 1 Fuss breit und $^3/_4$ Fuss lange Instrument von Weissblech, welches bestimmt ist, den Kehricht der Stube aufzunehmen und zu expediren), der Griff derselben wird mit einer kleinen Wulst von Heftpflaster umgeben und hierauf einige Tropfen eines stark riechenden Oeles (z. B. *Ol. Tereb.* oder *Ol. Petrae*) gegeben, als Schutzwehr gegen die anstürmenden Thiere; dieses und ein geräumiger Zuckerhafen sind die beiden Fanginstrumente. Man wählt nun grosse mächtige Haufen, böscht sie nach einer Seite schräg ab, stört an der Spitze des Kegels des Haufens und mit einer unbändigen Wuth stürzen sich die Thiere auf die

abschüssige Böschung; hier nun wird jene Schaufel schräg und glatt angelegt und im Nu rutschen auf dieser Tausende zusammen; durch ein rasches und mehrmaliges Hin- und Herschwenken der Schaufel werden die Ameisen zu einem Knäuel concentrirt und als Knäuel in das zur Seite stehende Glasgefäss rasch geschüttet. 1 bis 2 Unzen Ausbeute — nur Ameisen — sind das Werk einiger Secunden.

Ueber die wurmtreibenden Calomel-Pastillen;

von

H. Bonnewyn,

Apotheker in Brüssel*).

Oefters habe ich bemerkt, und mehre ausgezeichnete Praktiker haben dieselbe Beobachtung gemacht, dass die Anwendung der *Pastilles vermifuges au Calomel*, wie sie in unsern Pharmakopöen angegeben sind, bei Kindern Vergiftungszufälle hervorbrachten, die zwar gewöhnlich nur leichterer, oft aber auch ernsterer Natur waren. Diese Zufälle bestanden in mehr oder weniger reichlichem Speichelfluss, einer mercuriellen Mundentzündung und in gewissen intensiven Fällen in beunruhigendem Erbrechen. Diese Fälle konnten nicht allein auf einer individuellen Prädisposition beruhen. Indem ich über die Art und Weise der Bereitung dieser Pastillen nachdachte, gelangte ich zu der Ueberzeugung, dass in ihr die Ursache der schlechten Wirkung des Mittels zu suchen sei. In der That, diese Tabletten, bereitet mit Zucker und Gummi, erhärten nach Verlauf einer gewissen Zeit in einem solchen Grade, dass sie sich schwierig zu Pulver zerreiben lassen. Diese harte Beschaffenheit der Pastillen bewirkt, dass dieselben im Magen nur sehr langsam aufgelöst werden. Kleine Men-

*) Vom Herrn Verfasser im Separatabdruck mitgetheilt und übersetzt von H. Ludwig.

gen des Mittels, mit den Säuren des Magensaftes in Berührung, werden nach und nach aufgelöst und es tritt Intoxication ein, anstatt der purgirenden Wirkung, die man hervorzurufen beabsichtigte. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, erlaubte ich mir, diese wurmtreibenden Calomel-Pastillen in ein sehr zartes Pulver zu zerreiben und constatirte nun, dass, in dieser Weise angewendet, sie niemals Symptome von Mercurialvergiftung hervorriefen.

Man könnte den Zucker und das Gummi durch andere, weniger leicht erhärtende Mittel ersetzen. Seit einiger Zeit bereite ich *Pastilles vermifuges au Calomel*, sei es mit Manna und Zucker, sei es mit Gummipaste. Die erste Art der Bereitungsweise scheint mir die vorzüglichere, weil Manna ebenfalls purgirt, die Absorption des Calomels verhindert und zur Abführung der Würmer mit beiträgt. Die so bereiteten Tabletten erlangen niemals die Härte der gewöhnlichen gummihaltigen Tabletten, haben den Vortheil, sich im Munde leicht zu lösen, angenehm zu schmecken und werden von den Kindern selbst mit Vergnügen genommen.

Ich glaube deshalb, dass es gut wäre, die gegenwärtigen gummihaltigen Calomel-Pastillen aus unsern Pharmakopöen zu entfernen und den Zucker und das Gummi durch passendere Mittel zu ersetzen oder eine gewisse Menge von gereinigtem chlorsaurem Kali hinzuzufügen, zu dem Zwecke, der Salivation und den Zufällen zuvorzukommen, welche ich oben angeführt habe. (*Auszug aus Journal publié par la Société des Sciences méd. et nat. de Bruxelles.*)

Ein Vorlesungsversuch;

von

K. Kraut.

Man wickelt einen Platindraht von 0,5 Millim. Dicke 15 bis 20 Mal um eine Bleifeder, so dass eine Spirale

entsteht, mit deren einem Ende man einen langen Flaschenkork der Quere nach durchsticht und umwickelt. Diese Spirale wird in ein weithalsiges, auf dem Drahtnetz über der Lampe stehendes Kochglas von 450 C.C. Inhalt gehängt, in welches man Ammoniakwasser von 20 Proc. giesst, so dass die Spitze der Spirale über der Flüssigkeit hängt. Andererseits verbindet man die Ausströmungsöffnung eines mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometers mit einem gebogenen Glasrohre von 10 Millim. lichter Weite, welches wenig in die Flüssigkeit eintaucht. Bringt man nun die Platinspirale zum Glühen und lässt Sauerstoff eintreten, so geräth das Platin in weit lebhafteres Glühen und füllt das Kochglas zunächst mit weissen Dämpfen von salpetrigsaurem Ammoniak, dann mit intensiv rothen von salpetriger Säure; auch belegt sich das Glasrohr, welches das Sauerstoffgas einleitet, meist mit einer dicken Kruste von salpetrigsaurem Ammoniak. Erwärmt man jetzt das Ammoniakwasser, so entzündet sich das Gemenge von Ammoniak und Sauerstoffgas mit lebhafter, aber völlig gefahrloser Explosion, dadurch die Platinspirale bis unter die Temperatur abkühlend, bei welcher sie sichtbar glüht. Nach wenigen Augenblicken erhitzt sich die Spirale aufs Neue bis zum Hellrothglühen, entzündet das Gasgemenge wieder und so fort, so dass sich der Versuch beliebig oft wiederholen lässt. Bei sehr raschem Einleiten des Sauerstoffs brennt derselbe unter der Flüssigkeit einige Zeit; er brennt dauernd, dabei den langgezogenen Ton der chemischen Harmonica erzeugend, wenn man die Einströmungsöffnung unmittelbar über das Ammoniakwasser und ganz nahe der Spirale stellt. Es hängt dann die Sauerstoffammoniakflamme als eine grüngelbe Blase an der Oeffnung des Glasrohrs, welche sich, ohne zu erlöschen, auf und ab bewegen lässt. Der Kork, welcher die Platinspirale trägt, darf nur der Quere nach über die Oeffnung des Kochglases gelegt werden, da er bei den Explosionen häufig theilweise herausgeschleudert wird.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber ein in einem alten hellenischen Grabe aufgefundenes Silbergefäss und über eine schwarze Schminke;

von

Dr. X. Landerer.

In den alten hellenischen Gräbern wurden und werden noch jetzt neben andern Gegenständen auch goldene Geschmeide aufgefunden, woraus hervorgeht, dass die Frauen sich solcher als Schmuckgegenstände während ihres Lebens bedienten. Es finden sich Ohrgehänge, Halsverzierungen, Armbänder, Bracelets, Kopfschmuck und sogar Goldfäden, die einem aus Goldfäden gewebten Schleier angehört haben dürften. Auf dem Kopfe einer Frau fand sich ein Kranz, der aus lauter Goldblättern bestand, und man konnte die Furchen und Eindrücke der Blattnerven, die durch eine Presse hervorgebracht waren, sehen. Goldene Ringe mit Edelsteinen, die aus Achat, Onyx, Sardonix, Opal bestanden, finden sich noch heutzutage, weniger in Athen, als in dem reicheren Korinth, wo der Luxus sich auf der höchsten Stufe befand. Höchst selten jedoch finden sich Gegenstände aus Silber, mit Ausnahme von Münzen. Im Fall dieselben auch existirten, woran nicht zu zweifeln ist, indem das Silber wegen seines Glanzes das Lieblingsmetall der Alten war, so ist es wahrscheinlich durch die Nachlässigkeit Desjenigen, der die Ausgrabungen anstellte, zu Grunde gegangen, da sie keinen Glanz mehr zeigten, nicht berücksichtigt worden, wie nachstehender Fall beweisen dürfte.

In einem alten Grabe wurden eine Menge Thongefässe aufgefunden und in einem derselben ein Gefäss, welches die Form eines kleinen Bechers, *Cyathus* genannt, besass. Dieses Gefäss, das keine Spur eines Metallgehaltes zeigte, und nicht den geringsten Glanz hatte, sah aus, als ob es aus einer weissen Thonmasse gefertigt sei. Dasselbe war, als es aus dem Grabe genommen wurde, wobei ich selbst gegenwärtig war, grauweiss, nahm aber schon nach mehreren Stunden eine violette und nach einigen Tagen ein dunkel-schwarzbraune Farbe an. Dieser sonderbare Farbenwechsel blieb im ersten Augenblicke eine unerklärliche Erscheinung. Da ich keinen Stoff kannte oder mir denken konnte, der einer solchen Farbenveränderung unterworfen ist, mit Ausnahme des Chlorsilbers, so kam ich auf den Gedanken, ob das Gefäss nicht ein silbernes gewesen sein dürfte. Zugleich war dasselbe sehr mürbe und zerbrechlich, so dass es durch das Berühren und das Hin- und Hergeben von Hand zu Hand zerbröckelte. Ein Theil dieses Gefässes wurde mit kaustischem Ammoniak in Digestion gesetzt und dadurch eine Chlorsilberlösung in Ammoniak erhalten, aus der sich durch Kupfer und Zink metallisches Silber darstellen liess; auch durch andere Reagentien liess sich die Gegenwart des Silbers ausser Zweifel stellen, so dass dieses Gefäss ein silbernes gewesen war. Von Kupfer liess sich keine Spur darin auffinden.

Was nun die Umwandlung dieses aus metallischem Silber getriebenen Gefässes in Chlorsilber und Silberoxyd betrifft, so dürfte auch diese nicht so schwer zu erklären sein, wenn man in Betracht zieht, dass dieses Gefäss wenigstens 2000 Jahre lang in dem Grabe gelegen hatte, und unterirdische und Regen-Wässer, welche in dem Erdreiche Chlor- und andere Salzverbindungen auflösen, in diesem nur wenige Fuss unter dem Erdboden befindlichen, nur mit Stein- oder Marmorplatten bedeckten Grabe damit in Berührung kommen und so eine Zersetzung dieser Salze bewirkt wird.

Das Auffinden dieses Gefässes gehört zu den grössten archäologischen Seltenheiten.

Vor einiger Zeit wurde auch ein schwarzer, mehr grauer Griffel aufgefunden, welcher, da sich noch andere zur Cosmetik dienende Gegenstände in demselben Grabe fanden, wahrscheinlich zum Schwärzen der Augenbrauen der Damen benutzt wurden. Als schwarzfärbender Bestandtheil zeigte sich Kohle mit Schwefelantimon, das sich mit Gewissheit nachweisen liess. Dass die alten Hellenen dieses Metall kannten, ohne jedoch zu wissen, woher dasselbe gebracht wurde, geht aus dem griechischen Namen desselben, *Stimmi*, hervor, indem man das Schwarzfärben der Augenbrauen *Stimmiasma* nannte.

Vor vielen Jahren wurde in Sparta, am Fusse des Menelaus-Gebirges, ein Grab aufgefunden und in einem kleinen Gefässe ein solches Schminkmittel, welches aus Sb + S bestand.

Notizen zu Volksheilmitteln im Orient;

von

Demselben.

Die Kinderlosigkeit ist im Oriente eine Qual für die Frauen, die sich Kinder wünschen, zudem da es im griechischen Ritus Gebete und Wünsche giebt, um den Neuvermählten Nachkommen zu erbitten. Es giebt auch Gebete, die von den Geistlichen für kinderlose Frauen gebetet werden. Aus diesen Gründen und den im Orient herrschenden Vorurtheilen nehmen solche Frauen zu einer Menge von Heil- und Geheimmitteln ihre Zuflucht. Namentlich sind es Hebammen und alte empirische Aerzte, die diesen Frauen Pessarien empfehlen, welche oft aus den reizendsten und giftigsten Substanzen zusammengesetzt werden. Seit einigen Jahren sind mehrere Frauen gestorben, die zu solchen Mitteln ihre Zuflucht nahmen. Dieser Missbrauch kommt heutzutage

mehr auf den Dörfern im Oriente, als in Griechenland vor. Im Volke existirt die Meinung, dass es Pflanzen gebe, welche innerlich genommen, Unfruchtbarkeit bei den Frauen zu erzeugen im Stande seien. Dieselben nennt man *Ateknochorton*, von *Ateknia*, Kinderlosigkeit, und *Chorton*, Kraut, Pflanzen für die Unfruchtbarkeit. Die Pflanze, welche diese Eigenschaft besitzen soll, ist *Ceterach officinarum*, *Asplenium Ceterach*, von Dioscorides *Haemionon mularia*, auch *Asplenon*, *Asplenion* und *Skolopendrion* genannt. Den ersten Namen hat es vom Maulesel, weil es, von Weibern genossen, die Unfruchtbarkeit, τὸ ἀγονεῖν, befördern sollte. Die Pflanze wird entweder von den Frauen selbst genommen, oder ihnen beigebracht, damit sie unfruchtbar bleiben. Aus Dioscorides ist zu ersehen, dass der Glaube an die Wirkung dieser Pflanze aus den ältesten Zeiten stammt. Das Wort *Ceterach* ist aus dem Arabischen und soll etwas Sonderbares bedeuten.

Vor einiger Zeit ist mir ein Volksheilmittel bekannt geworden, das in jeder Beziehung sonderbar ist. Dass sich die Schlangen enthäuten, ist bekannt, und diese Schlangenhaut, *Exuviae Serpentum*, zu finden, hält nicht schwer. Ich fand dieselbe gewöhnlich — warum kann ich nicht angeben — unter *Passerina hirsuta*, oder auch unter *Poterium spinosum*. Das Volk nennt diese Haut gewöhnlich „Hemd der Schlange“, indem sie dieselbe wie der Mensch das Hemd auszieht. Im Orient wird sie zu Asche gebrannt und diese für ein Heilmittel gegen chronische Fieber gehalten. Dasselbe wird in Form eines Electuariums oder als Pulver gegeben.

Tsesmene nennt man im Oriente einen Samen, der aus Egypten kommt. Man hält denselben für ein sicheres Mittel zur Wegbeizung von Hornhautflecken. Derselbe wird im möglichst feinsten Zustande, mit Kandiszucker vermischt, in das Auge geblasen; oder er wird zuvor mit Citronensaft gekocht, getrocknet und mit Kandiszucker vermischt als feines Pulver ebenso verwendet.

Dieser Samen stammt von einer *Cassia* ab und wird seiner Heilkraft wegen sehr theuer bezahlt.

Es ist bekannt, dass das Erbrechen der Schwangeren ein sehr unangenehmes Leiden ist und die von den Frauen selbst als Hausmittel genommenen Mittel, als auch die von den Aerzten verschriebenen Medicamente nicht viel helfen. Es sind grösstentheils aromatische Mittel, so wie *Lignum Quassiae,* die gegen dieses Leiden im Rufe stehen. Unter den in neuerer Zeit aufgetauchten Heilmitteln befindet sich das *Oxalate of Cerium, Cerium oxydatum oxalicum.* Ich hatte mir dasselbe verschafft und nach Mittheilung von mir befreundeten Aerzten ist dieses Medicament gegen das Uebel sehr wirksam. Dasselbe kann in folgender Form in Dosen von 1 bis 2 Gran mit Nutzen gegeben werden:

Rec. Oxalat. Cerii oxydat. Gr. 2
Elaeos. Aurant. seu Menthae Gr. 10
M. D. l. D. Nro. XII.
Omni bihorio pulvis assumenda.
Contra vomitos gravidarum.

Im Peloponnes existirt ein empirischer Arzt, der sich seit vielen Jahren mit der Heilung von Augenkrankheiten beschäftigt und sich durch seine glücklichen Heilungen einen grossen Ruf erworben hat. Derselbe befasst sich jedoch ausschliesslich mit Heilung von Ophthalmien, Conjunctivitis, Blepharitis, so wie von Hornhautflecken und ähnlichen Exsudaten der Cornea. Sein Hauptmittel besteht in der Anwendung von *Parietaria diffusa,* die in Griechenland häufig vorkommt. Absude dieser Pflanze dienen als Collyria gegen Augenentzündung, besonders jedoch Eiweiss, das in diesen Absuden hart gesotten und auf die entzündeten Augen gebunden wird, bis die Entzündung vollkommen beseitigt ist. Gegen Hornhautflecken besitzt derselbe ein Pulver, welches er den Patienten auf die Flecke und Narben bläst; dasselbe besteht nach einer Untersuchung, die ich im Auftrage des Staats-Procurators machte, aus *Zincum sulfuricum* und *Saccharum candisatum.*

Was die *Parietaria* betrifft, so war diese Pflanze den Alten hinreichend bekannt. Sie nannten dieselbe *Helxine, Hb. vitriaria, Parietalis Herba,* auch *Urceolaris,* und benutzten sie zum Auswaschen gläserner Gefässe. Bei Celsus kommt diese Pflanze unter dem Namen *Hb. muralis,* bei Dioscorides unter *Perdikion,* auch *Paradikion* vor; auch St. Peterskraut wurde sie genannt. Auf jeden Fall ist dieselbe als ein schleimiges, antiphlogistisches Mittel zu betrachten und die Art und Weise der in diesem Absude gekochten Eier etwas eigenthümlich.

Mit dieser Pflanze, welche starke Haare hat, wird von den empirischen Aerzten auch die früher so häufig ausgeführte Ophthalmoxysis bei *Trachoma* der Augenleiden ausgeführt.

Pinnomallon (von *Pinna nobilis* und *Mallion,* Wolle) nennt man den Byssus, das sind die metallglänzenden Haare der edeln Stockmuschel, *Pinna nobilis,* einer im Mittelmeere häufig vorkommenden Flügelmuschel, deren Fleisch den Orientalen und Küstenbewohnern zur Speise dient und besonders zur Fastenzeit gegessen wird. Der Byssus dient als Heilmittel bei Ohrenkrankheiten und wird theils bei *Otitis* und *Otalgia* in die *Tuba Eustachiana* geschoben, um die Suppuration zu unterhalten, theils wird, anstatt aus Leinwand oder Charpie einen Pfropfen zu machen, ein solcher aus diesem Byssus gemacht und in den Ohrgang geschoben. In Italien werden aus demselben, gleich wie aus Seide, Handschuhe und Geldsäckchen verfertigt, was die Orientalen nicht verstehen, weshalb deren Anwendung sich nur auf den angegebenen Heilzweck erstreckt.

III. Monatsbericht.

Apparat zur Destillation im luftverdünnten Raume;

von H. Hlasiwetz und Pfaundler.

A ist eine gewöhnliche Flasche von weissem Glase und starken Wandungen, etwa $1^1/_2$ Liter Flüssigkeit fassend, welche durch ein Wasserbad erwärmt wird. Man füllt sie bis zur Hälfte mit der Flüssigkeit, welche concentrirt werden soll. Die Dämpfe derselben gelangen durch das gekühlte Verbindungsrohr *B* in den Condensator *C*. Dieser ist eine Flasche von demselben Rauminhalt wie *A*, die durch einen aufgelegten Bleiring in dem Kühlgefässe *D* niedergedrückt wird.

Von *C* führt noch eine Röhre in die 3halsige Woulfsche Flasche *E*, welche als Barometerprobe dient. Zu diesem Zwecke enthält sie eine Schicht Quecksilber, in welches durch die mittlere Tubulatur eine Torricellische Röhre von circa 5 Zoll Höhe eintaucht.

G ist eine einfache Handluftpumpe, welche durch das Chlorcalciumrohr *F* mit dem übrigen Apparate communicirt.

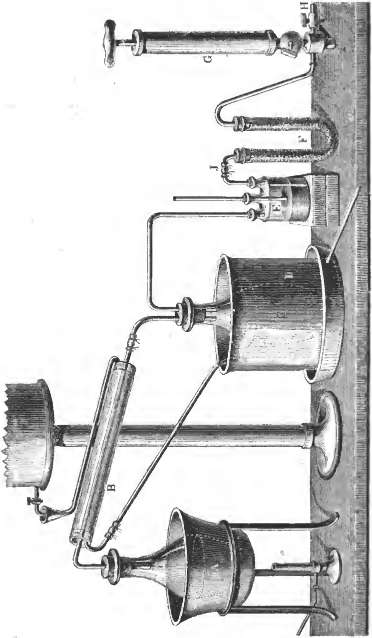
Sämmtliche Verschlüsse müssen sorgfältig mit Siegellack, dem man zweckmässig etwas Terpenthin zusetzt, verkittet sein.

Der Pfropf der Flasche *A* ist von Kautschuk; den vertieften Rand um denselben füllt man mit Wasser.

Die Quecksilberprobe bei *E* braucht keine absolut richtige Angabe zu liefern, und um sie zu füllen, genügt es, den Apparat auszupumpen, wo dann, wenn man wieder Luft eintreten lässt, das Quecksilber von selbst in die Röhre aufsteigt.

Zur Erleichterung der Dampfbildung wird in die Flasche *A* ein Holzspan gegeben.

Ist der Apparat so zusammengestellt, so erwärmt man das Wasserbad und pumpt so lange, bis die Flüssigkeit in ein lebhaftes Sieden geräth, was im Anfange der Destillation bei einer Evacuirung auf mehrere Zoll, gegen Ende erst bei stärkerer Verdünnung eintritt.


H
G
F
J
E
D
C
B

Das abdestillirende Wasser wird in *B* und *C* fast vollständig verdichtet, so dass erst nach langem Gebrauche die Flasche *E* und das Chlorcalciumrohr *F* erneuert zu werden braucht. Sobald die Destillation im Gange ist, kann das Pumpen unterbrochen werden.

Der luftverdünnte Raum erhält sich durch die fortwährende Condensation des Dampfes in *C*.

Es ist vortheilhaft, bei *J* einen Quetschhahn anzubringen, den man nur während des Pumpens öffnet; er hat den Zweck, kleine Mengen bei den Hähnen eindringender Luft abzuhalten.

Nach Beendigung der Destillation, zu der etwa die Hälfte der Zeit benöthigt ist, die man bedurft haben würde, die gleiche Flüssigkeitsmenge im Wasserbade abzudampfen, lässt man, will man den Zutritt der Luft zu dem heissen Destillationsrückstande in *A* vermeiden, bei *H* Leuchtgas einströmen.

Die Flasche *C* wird, ohne den fest eingekitteten Kork zu heben, durch die Glasröhren entleert.
(*Wiener Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. L. Bd. 1. H. II. Abth. S. 57—59.*) *H. Ludwig.*

Untersuchungen über die Mineralwässer, besonders über die Ursachen ihrer heilenden Eigenschaften.

Scoutetten bespricht die wohlthätigen Eigenschaften der Mineralwässer, bemerkt dann, dass die Chemie keine Erklärung ihrer Wirkung gebe und stellt dann die Frage, ob nicht die Elektricität eine Rolle spiele bei Erzeugung der Wirkung beim Gebrauche der Mineralwässer. Der Verfasser stellte zahlreiche Versuche mit einem Goldblatt-Elektroskop an, aber niemals zeigte sich die geringste Spur von freier Elektricität; er schliesst seine Bemerkungen, dass die Mineralwässer keine freie Elektricität enthalten.

Becquerel der Aeltere sagt nun aber in seiner Abhandlung „Ueber die durch den Contact des süssen Wassers mit dem dasselbe umgebenden Erdreiche hervorgebrachten elektrischen Wirkungen“: „Man kann als Princip aufstellen, dass beim Contact der Erde mit einer Wasserfläche oder einem Wasserlaufe Elektricität erzeugt

werde." Scoutetten hat sämmtliche von Becquerel angegebenen Versuche wiederholt und dabei bestätigt gefunden, dass das Wasser, wenn es lufthaltig ist, einen beträchtlichen Ueberschuss von positiver Elektricität annimmt, während die Erde negativ ist.

Bei Anwendung eines gleichen Verfahrens auf die Mineralwässer fand Scoutetten, dass dieselben ohne Ausnahme beim Contacte mit dem benachbarten Erdreiche negativ sind. Das Seewasser dagegen zeigte sich gleich dem Wasser der Flüsse und Seen positiv.

Scoutetten wandte zu diesen Versuchen Nobili'sche Galvanometer mit zehntausend Windungen an. Man kann statt der Erde selbst das Mineralwasser mit Hülfe eines porösen Gefässes mit einem Wasser anderer Beschaffenheit in Contact bringen, in welchem Falle beide mit einander in Berührung stehende Flüssigkeiten eine wirkliche Batterie bilden, und wenn man den Strom mittelst Platinelektroden durch das Galvanometer passiren lässt, so weicht die Magnetnadel augenblicklich ab und zeigt an, dass das Mineralwasser negativ, das lufthaltige Wasser positiv ist.

Mittelst dieser wichtigen Thatsache lässt sich bei Berührung von zweierlei Wasser sofort unterscheiden, welches derselben am meisten Sauerstoff enthält, denn die wirklichen Mineralwässer enthalten an der Quelle geschöpft keinen oder beinahe keinen Sauerstoff und sind, wie angegeben, mit Quell- oder Flusswasser zusammengebracht, negativ.

Es ist so dem Verf. gelungen, nachzuweisen, dass jedes Wasser einen Strom veranlasst, welcher beständig von der Flüssigkeit ausgeht und den menschlichen Körper durchläuft. Alles Wasser, sowohl Mineralwasser als gewöhnliches ist in Bezug auf den hineingetauchten Körper negativ, die Intensität des Stromes schwankt aber bedeutend nach der Natur des Wassers. Während Flusswasser nur einen schwachen Strom giebt, zeigen sich die Mineralwässer sehr energisch, denn die Nadel des Galvanometers weicht oft um 70, 80, ja selbst um 90 Grade ab. Am kräftigsten wirken die Schwefelwässer.

Die im Innern der Erde stets den sie unaufhörlich durchlaufenden elektromagnetischen Strömen und dadurch den chemischen Wirkungen unterworfenen Mineralwässer erleiden endlich eine allotropische Modification, in Folge

deren sie die exceptionelle Wirksamkeit erhalten, welche die Erfahrung bestätigt. Dieser allotropische Zustand ist allgemein bekannt; schlagende Beweise desselben liefern der Stahl, welcher magnetisch wird, der Sauerstoff, welcher in den Zustand des Ozons übergeht, der Schwefel, welcher amorph ist.

Auch die Mineralwässer gehören in diese Kategorie und verdanken ihre activen Eigenschaften diesem allotropischen Zustande. Derselbe dauert indess nicht lange, indem derselbe wenige Augenblicke, nachdem das Wasser der Quelle entströmt ist, schwächer wird und nach höchstens drei Tagen verschwindet. Wenn die Menge der mineralischen Bestandtheile der Wässer bedeutend genug ist, so üben sie eine offenbare Wirkung aus und modificiren den Organismus, wie z. B. das Eisen beweiset, und Natron durch Auflösen der rothen Blutkügelchen Bleichsucht und Blutmangel veranlassen kann.

Die Ergebnisse seiner Versuche fasst Scoutetten dahin zusammen, dass:

1) alle Mineralwässer Erscheinungen von Erregung in Folge der durch ihren Contact mit dem menschlichen Körper entwickelten Elektricität veranlassen;
2) dass dieselben nach der Natur ihrer mineralischen Bestandtheile verschiedene heilkräftige Wirkungen haben, und
3) dass sie eine topische Wirkung ausüben, indem sie verschiedene Hautausschläge veranlassen.

(*Compt. rend. — Dingl. Journ. 1865. Heft 4. S. 279.*)
Bkb.

Ueber die Zusammenstellung der Mineralwasser-Analysen

hat Prof. Karl Than in der X. Versammlung ungarischer Aerzte und Naturforscher in Maros-Vásárhely einen Vortrag gehalten, von welchem das Folgende ein Auszug ist. Nach der quantitativen Bestimmung der elementaren Bestandtheile eines Wassers ist man gewohnt, diese unter sich so zu gruppiren, dass in der Zusammenstellung der Analyse eine bestimmte Anzahl von Salzen und von jedem derselben eine bestimmte Menge erscheint. Bei dieser Gruppirung geht man von der unbegründeten Annahme aus, dass die einzelnen bestimmbaren Bestandtheile nach ihren sogenannten relativen Verwandtschaften und den Löslichkeitsverhältnissen der

denkbaren Salze in dem Mineralwasser vereinigt wären. Diesem entsprechend verbindet man die energischesten Metalle mit den energischesten der negativen Elemente oder in der üblichen Sprache die stärksten Basen mit den stärksten Säuren; dann theilt man die minder energischen Bestandtheile unter sich ein, jedoch in der Weise, dass unter sonst gleichen Verhältnissen immer die am schwierigsten löslichen Salze zusammengestellt werden.

Die bei diesem Verfahren zum Ausgang gewählte Hypothese ist wesentlich mangelhaft, da sie erstens auf keinem sicheren und bestimmten Principe beruht, zweitens weil sie mit Thatsachen im Widerspruche ist. Die relative Grösse der Verwandtschaft ist ein unbestimmter und veralteter Ausdruck, von dem eigentlich Niemand weiss, was darunter zu verstehen ist und den man zur Zeit nicht präcis formuliren kann.

Dass die Consequenzen der obigen Hypothese mit den Thatsachen im Widerspruch stehen, geht aus folgenden Beispielen klar hervor. Wenn äquivalente Mengen von schwefelsaurem Kali und Chlornatrium in wässeriger Lösung gemischt werden, so sollten die beiden Salze ihrer gesammten Menge nach im Sinne der erwähnten Hypothese unverändert in der gemischten Lösung enthalten sein, da das Kali eine stärkere Base als das Natron, die SO^3 eine stärkere Säure als die HCl ist. Ausserdem ist das KO, SO^3 schwieriger löslich in Wasser, als das Chlornatrium oder die durch Wechselzerlegung der Salze möglicher Weise entstehenden NaO, SO^3 und KCl. Dass die beiden Salze aber nicht unverändert in der gemischten Lösung neben einander zugegen sind, erhellt aus Folgendem.

Die schönen Versuche, welche Graham (*Ann. der Chem. u. Pharm. 121. 1*) über die Diffusion gemischter Salzlösungen veröffentlicht hat, beweisen entschieden, dass eine gemischte Lösung äquivalenter Mengen KO, SO^3 und NaCl identisch ist mit einer gemischten Lösung aus äquivalenten Mengen NaO, SO^3 und KCl. Der Kürze wegen heisse das erste Salzgemenge A, das zweite B. Zu demselben Resultate gelangte Gerland (*Poggend. Annal. 124. 179*), welcher zeigte, dass die Spannkräfte der aus den beiden Lösungen bei denselben Temperaturen entstehenden Dämpfe vollkommen gleich sind. Es ist klar, dass die Identität beider Lösungen nur durch eine symmetrische Wechselzerlegung der darin vorhandenen Salze

zu Stande kommen kann. Die erwähnten Forscher haben diese Identität beider Lösungen durch die Annahme erklärt, dass in beiden Lösungen in Folge der Wechselzersetzung viererlei qualitativ und quantitativ identische Salze entstehen. Dies ist aber durch ihre Versuche, welche bloss die Identität der Lösung beweisen, nicht dargethan. Zur Beurtheilung der Frage, ob die Salze wirklich in der gemischten Lösung enthalten sind, wie die Consequenz obiger Hypothese verlangt, ist aber gerade nothwendig zu erfahren, durch welche Art chemischer Umwandlung beide Lösungen identisch geworden sind. Die Identität kann nämlich einmal dadurch zu Stande gekommen sein, dass in dem einen Salzgemenge die Salze unverändert bleiben (I), während in dem zweiten durch eine vollständige Wechselzersetzung mit jenem identischen Salze entstehen (II); endlich ist es möglich, dass bei der Auflösung in beiden Salzgemengen eine theilweise Wechselzerlegung in dem Sinne vor sich geht, dass die Producte identisch werden (III).

I. A bleibt beim Auflösen unverändert:

$$KSO^4 + NaCl = KSO^4 + NaCl.$$

B dagegen erleidet eine vollständige Wechelzerlegung:

$$NaSO^4 + KCl = KSO^4 + NaCl.$$

II. A erleidet eine vollständige Wechselzersetzung:

$$KSO^4 + NaCl = NaSO^4 + KCl,$$

aber B bleibt unverändert:

$$NaSO^4 + KCl = NaSO^4 + KCl.$$

III. A und B zerlegen sich je zur Hälfte:

$$2\,KSO^4 + 2\,NaCl = KSO^4 + NaCl + NaSO^4 + KCl$$

und

$$2\,NaSO^4 + 2\,KCl = KSO^4 + NaCl + NaSO^4 + KCl.$$

Man sieht, dass im Sinne der obenerwähnten Hypothese die Identität der beiden Salzlösungen nach den Gleichungen I. zu Stande kommen müsste, während nach der Verwandtschaftslehre von Berthollet die Umwandlung nach III. zu Stande kommen sollte.

Zur Entscheidung dessen, nach welcher dieser drei möglichen Gleichungen die Umandlung in Wirklichkeit erfolgt, hat Than einige Versuche angestellt, welche auf die Löslichkeit der hier in Betracht kommenden Salze gegründet waren. Nennt man die Gewichtsmenge Wassers, welche zur Auflösung der Gewichtseinheit eines Salzes bei einer bestimmten Temperatur erforderlich ist, den Lösungscoëfficienten (λ) des Salzes für diese Temperatur,

so ist es klar, dass man die Menge des Wassers, welche zur Lösung einer beliebigen Salzmenge erforderlich ist, einfach durch Multipliciren des Gewichts derselben mit dem bezüglichen Coëfficienten erhält. Man findet so, dass zur Auflösung zweier Aequivalente (2 α) der betreffenden Salze bei 20⁰ C. folgende Wassermengen (2 α λ) erforderlich sind:

		2 α	λ bei 20⁰C.	2 α λ
$2 KSO^4$	=	1,742	8,333	14,514
$2 NaSO^4$	=	1,420	4,851	6,888
$2 KCl$	=	1,492	2,890	4,312
$2 NaCl$	=	1,170	2,766	3,238

Zur Auflösung von 4 Aeq. dieser Salze, welche dasselbe absolute Gewicht besitzen, sind hiernach je nach der Combination derselben folgende Wassermengen nothwendig:

Zu der Combination nach der

			Gewth. Salz	Gewth. Wasser	Differenz
I. Gleichung	$2 KSO^4 + 2 NaCl$	=	2,912	17,752	3,276
III. „	$KSO^4 + NaCl + NaSO^4 + KCl$	=	2,912	14,476	
II. „	$2 NaSO^4 + 2 KCl$	=	2,912	11,200	3,276

Aus der Menge des Wassers, welches zur Auflösung der Salzgemenge erforderlich ist, kann man daher beurtheilen, nach welcher der drei Gleichungen die Wechselzerlegung erfolgt. Je nachdem die Zersetzung nach der Gleichung I., II. oder III. erfolgt, wird zur Auflösung der beiden Salzgemenge die grösste, die kleinste oder die mittlere der angeführten Wassermengen nothwendig sein. Folgende Versuche zeigen mit Bestimmtheit, dass zur Auflösung der Salzgemenge A und B die mittlere Wassermenge hinreicht, während die kleinste Wassermenge zu diesem Zwecke nicht hinreichend ist, woraus mit Evidenz hervorgeht, dass die Salze in der gemischten Lösung nicht, wie es die Hypothese verlangt, im Sinne der I. Gleichung und auch nicht nach der II. Gleichung gruppirt sein können, während es wahrscheinlich erscheint, dass die Identität nach dem Satze von Berthollet, also im Sinne der III. Gleichung zu Stande kommt, wonach vier identische Salze entstehen.

In einem sehr leichten gewogenen Glaskölbchen wurden 1,420 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron und 1,492 Grm. Chlorkalium gegeben und dann mit Hülfe einer sehr feinen Pipette auf der Wage gerade 11,200 Grm. Wasser zugesetzt. Der kleine Kolben wurde nun

in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur fortwährend auf 20° C. erhalten war. Nach häufigem Umschütteln der Flüssigkeit löste sich ein bedeutender Theil der Salzmasse auch nach 12 Stunden nicht auf. Nun hat man noch 3,276 Th. Wasser (also im Ganzen 14,476 Grm. Wasser) zugesetzt. Hieraut hat sich der Rest des Salzes nach einigem Schütteln etwa in $^1/_4$ Stunde bei 20° C. vollständig gelöst. Könnten schwefelsaures Natron und Chlorkalium unverändert neben einander in Lösung bestehen, so hätte sich das Salzgemenge in der Minimalwassermenge von 11,200 Grm. lösen müssen. Dass dies nicht der Fall ist, wurde auch dadurch unwiderleglich bewiesen, dass man 1,42 Grm. schwefelsaures Natron mit 6,888 Grm. Wasser und ebenso 1,492 Grm. Chlorkalium mit 4,312 Grm. Wasser jedes für sich übergoss. Nach einigem Schütteln im Wasserbade bei 20° C. lösten sich beide Salze völlig in der angegebenen Wassermenge. Als man nun die beiden Salzlösungen mit einander mischte, schied sich nach etwa 10 Minuten aus der gemischten Lösung eine bedeutende Menge krystallisirten Salzes aus.

Auf dieselbe Weise wurden in einem Kölbchen 1,742 Grm. schwefelsaures Kali und 1,17 Grm. Chlornatrium gegeben. Wenn diese Salze unverändert neben einander in Lösung bestehen könnten, so würden sie sich nur in 17,752 Grm. Wasser lösen. Nachdem man die mittlere Wassermenge (14,476 Grm. Wasser) auf dieses Gemenge gegossen hatte, erfolgte die Auflösung nach häufigem Schütteln bei 20° C., wenn auch langsam (nämlich in 30 Stunden) ganz vollkommen.

Aehnliche Versuche hat Than mit salpetersaurem Kali und Chlornatrium, ferner mit salpetersaurem Natron und Chlorkalium angestellt, welche bezüglich der Hypothese ganz ähnliche widersprechende Resultate gaben, wie die eben mitgetheilten Versuche, indem sie ebenfalls in der mittleren Wassermenge löslich sind. Weitere Versuche, die er mit diesen vier Salzgemengen anstellte, zeigten deutlich, dass dieselben sich auch in etwas geringeren als der mittleren Wassermenge zu gesättigten Lösungen auflösen. Dieser Umstand kann seinen Grund entweder darin haben, dass die Salze sich nach ungleichen Aequivalenten zersetzen, oder darin, dass sich Doppelsalze bilden, deren Lösungscoëfficient etwas kleiner als das Mittel der vier getrennten Salze ist.

Wenn ein Wasser Calcium und Natrium in der Form von Chloriden und schwefelsauren Salzen enthält, führt

man den Kalk als schwefelsaures Salz in der Analyse auf, da im Sinne der obigen Hypothese dieses Salz unter den möglichen Salzen am schwierigsten löslich ist. Wie wenig Berechtigung diese Annahme hat, geht schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass der Gyps in kochsalzhaltigem Wasser bedeutend leichter löslich ist, als in reinem Wasser. Die natürliche Ursache dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass Gyps und Kochsalz in Folge einer Wechselzerlegung zum Theil in Chlorcalcium und in schwefelsaures Natron verwandelt werden ($CaSO^4 + NaCl = CaCl + NaSO^4$), die viel leichter löslich sind als die ursprünglichen Salze für sich.

Nicht minder unsicher scheint die Annahme zu sein, dass die Gesammtmenge des beim Kochen eines Mineralwassers ausgeschiedenen Niederschlages als kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia in Wasser enthalten gewesen sei. Es ist denkbar und sogar wahrscheinlich, dass ein Theil dieses kohlensauren Salzes geradezu erst bei der Siedehitze durch Wechselzerlegung aus andern kohlensauren Salzen gebildet werde. Folgender Versuch unterstützt diese Ansicht: Wenn man frisch geschmolzenes kohlensaures Natron in ausgekochtem Wasser löst und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit ebenfalls ausgekochter und wieder erkalteter Gypslösung vermischt, so dass das erstere Salz im Ueberschuss vorhanden ist, so scheidet sich der grösste Theil des Kalks als kohlensaures Salz aus. Filtrirt man dann bei Luftabschluss, so bekommt man eine vollkommen klare alkalische Lösung, welche sich auch nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht trübt. Kocht man aber die Flüssigkeit auf, so erhält man einen deutlichen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, woraus hervorgeht, dass dieser Theil des kohlensauren Kalks erst beim Kochen gebildet wird.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die gebräuchliche Zusammenstellung der Analysen weder die mühsam festgestellten directen Ergebnisse der Analysen, noch die wahre Constitution des Wassers ausdrückt. Than schlägt deshalb (auf Grund des Princips: „dass durch die Zusammenstellungen gerade nur so viel ausgedrückt werden soll, als durch analytische Versuche in exacter Weise bewiesen werden kann") vor, dass bei der Zusammenstellung der Mineralwasser-Analysen die in 1000 (oder 10,000) Gewth. des Wassers enthaltenen Gesammtmengen der Elementar-

bestandtheile ausgedrückt werden sollen, so wie diese aus den directen Ergebnissen der Analyse berechnet werden, ohne dass sie unter sich zu imaginären Salzen verbunden sind.

Bei jenen Bestandtheilen, bei welchen man die Form der Verbindung quantitativ ermitteln kann, sollen die zugehörigen Mengen der Elementarbestandtheile über einander geschrieben und durch passende Klammern vereinigt werden. Neben diese Klammer schreibt man dann die Form der Verbindung auf. So z. B. ist es bei den schwefelsauren Salzen (MSO^4) erwiesen, dass in dem negativen Theile derselben auf 1 Aeq. Schwefel 4 Aeq. Sauerstoff enthalten sind. Finden sich daher in 1000 Th. Wasser 8,4069 Th. Schwefel als schwefelsaures Salz, so ist die diesem entsprechende Menge Sauerstoff = 16,8138. Man schreibt daher die zusammengehörigen Schwefel- und Sauerstoffmengen wie folgt:

$$\text{in den Sulfaten} \begin{cases} S = 8{,}4069 \\ O^4 = 16{,}8138. \end{cases}$$

Damit man die wahre chemische Constitution eines Wassers beurtheilen könne, schlägt Than vor, dass bei der Zusammenstellung ausser den in 1000 Th. Wasser enthaltenen Mengen auch die relativen Aequivalente der elementaren Bestandtheile ausgedrückt werden sollen. Diese ergeben sich aus der Gleichung (1): $w = \frac{m}{a}$, worin a das Aequivalent eines Bestandtheils, m die Menge desselben in 1000 Th. Wasser und w den Werth des relativen Aequivalents bedeutet. So ist z. B. in einem Wasser, welches in 1000 Th. 0,4452 Th. Calcium enthält, $w = \frac{0{,}4452}{20} = 0{,}02226$.

Um die Vergleichbarkeit verschiedener Wässer zu ermöglichen, drückt man diese relativen Aequivalente bei jeder Wasseranalyse in Procenten aus, so dass man die Summe der relativen Aequivalente bei den positiven (Metall-) Bestandtheilen = 100 setzt. Die Berechnung geschieht dann nach der Formel $s : w = 100 : w\,\%$, wonach $w\,\% = \frac{100\ w}{s}$ (2), worin s die Summe der relativen Aequivalente der Metalle, w das relative Aequivalent der betreffenden Bestandtheile und w % die gesuchten Procente bedeutet.

In derselben Weise berechnet man die Procente bei

den negativen (Säure-) Bestandtheilen. Bei Salzen, deren negativer Theil aus zwei Elementen besteht, repräsentirt ein jedes dieser beiden Elemente gleichwohl das Aequivalent der negativen Bestandtheile. Zur Berechnung des relativen Aequivalents ist es deshalb in solchen Fällen hinreichend, die in 1000 Th. Wasser enthaltene Menge dés einen Elements durch jene relative Gewichtsmenge desselben zu dividiren, welche in einem Aequivalentgewicht des betreffenden Salzes enthalten ist. Unter einem solchen versteht Than die relative Menge des Salzes, in welchem 1 Aeq. Metall enthalten ist. So besteht z. B. in einem Aequivalente der schwefelsauren Salze MSO^4 der negative Theil aus 1 Aeq. S und 4 Aeq. O. Um daher das relative Aequivalent der schwefelsauren Salze eines Mineralwassers zu erhalten, genügt es, die in 1000 Th. Wasser enthaltene Menge des Schwefels durch $S = 16$ zu dividiren. Wird dieser Quotient im Sinne der zweiten Gleichung $\left(w\,\% = \frac{100\ w}{s}\right)$ mit 100 multiplicirt und durch s (die Summe der relativen Aequivalente der Metalle) dividirt, so erhält man die Procente des relativen Aequivalents des schwefelsauren Salzes.

Bezüglich der kohlensauren Salze begnügt sich Than, in der Zusammenstellung bloss neutrale kohlensaure Salze anzuführen, während der übrige Theil der Kohlensäure (freie und halbgebundene) summarisch am Ende der Zusammenstellung mit andern Gasen angeführt ist.

Wenn freier HS vorkommt, so wird der an ihn gebundene Wasserstoff bei den Metallen, der Schwefel des HS aber getrennt vom Schwefel der schwefelsauren Salze bei den negativen Bestandtheilen aufgeführt.

Die erste Aufgabe bei der neuen Zusammenstellungsweise besteht also darin, die relativen Aequivalente der einzelnen elementaren Bestandtheile aufzusuchen. Dann hat man die Summe der relativen Aequivalente der Metalle von der der negativen Bestandtheile abzuziehen. Die Differenz giebt das relative Aequivalent der freien und halbgebundenen Kohlensäure. Hieraus kann man dann die Menge des Kohlenstoffs und resp. des Sauerstoffs berechnen, welche in den neutralen kohlensauren Salzen enthalten ist. Hierauf berechnet man die Procente der relativen Aequivalente.

Zur Erläuterung giebt Than als Beispiel die Zusammenstellung der analytischen Resultate des nach Deák

Ferencz benannten Ofener Bitterwassers. Die folgende Tabelle enthält die in 1000 Th. Wasser enthaltenen Mengen der Elementarbestandtheile ($^0/_{00}$) und die daraus berechneten relativen Aequivalente (w).

Positive (oder Metall-) Bestandtheile.

	$^0/_{00}$	w
K	0,1276	0,00326
Na	6,1736	0,27712
Mg	3,5983	0,29986
Ca	0,4452	0,02226
Fe	0,0062	0,00022
Summe d. rel. Aeq. d. Metalle	s =	0,60272

Negative Bestandtheile.

	$^0/_{00}$	w
Si	0,0012	0,00007
C	0,2658	0,04430
Cl	1,7495	0,04928
S	8,4069	0,52543
Summe d. rel. Aeq. d. neg. Bestandth.		0,61908.

Da in den neutralen Salzen die Summe der relativen Aequivalente der positiven und negativen Elemente gleich ist und die freie Säure in dem Mineralwasser nur freie CO^2 ist, so erfährt man das relative Aequivalent des in der freien und halbgebundenen CO^2 enthaltenen Kohlenstoffs aus der Differenz:

0,61908 (Summe d. relat. Aeq. der negativen Bestandth.)
— 0,60272 „ „ „ „ „ positiven „

0,01636 = relat. Aeq. des C. in der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Daraus folgt das relative Aeq. des in den neutralen Kohlensäuresalzen enthaltenen Kohlenstoffs 0,04430 — 0,01636 = 0,02794.

Nach der Gleichung (1) erhält man die absolute Menge des in 1000 Th. Wasser in Form neutraler Kohlensäuresalze enthaltenen Kohlenstoffs, wenn man obige 0,02794 mit dem Aequivalent des Kohlenstoffs = 6 multiplicirt. Also Kohlenstoff in den neutralen kohlensauren Salzen C = 0,1676 ($^0/_{00}$) und 0,02794 (w).

Den rückständigen Theil des Kohlenstoffs berechnet man als wasserfreie Kohlensäure dadurch, dass man die

Zahl 0,01636 mit den Aequivalenten der $CO^2 = 22$ multiplicirt. Das Gewicht der wasserfreien Kohlensäure in 1000 Th. Wasser ist daher

$$\qquad\qquad\qquad\quad ^0/_{00} \qquad\qquad w$$
$$0{,}01636 \,.\, 22 = 0{,}3599 \qquad 0{,}01636.$$

Nachdem so die relativen Aequivalente aller elementaren Bestandtheile ermittelt sind, berechnet man diese nach Procenten mit Hülfe der zweiten Formel

$$w\ ^0/_0 = \frac{100\ w}{s}$$

Nun sind noch die Sauerstoffmengen in den verschiedenen Salzen zu berechnen; in dem gewählten Beispiel für die kieselsauren Salze $MSiO^3$ drei Aeq. O, ebenso für die kohlensauren Salze MCO^3, und vier Aeq. O für die schwefelsauren Salze MSO^4.

Hiernach sind in 1000 Th. Wasser:

{0,0012 Th. Si; diesem entsprechen
{0,0051 „ O^3.
{0,1676 „ C; diesem entsprechen
{0,6704 „ O^3.
8,4069 „ S und diesem entsprechen
16,8139 „ O^4.

Aus den so ermittelten Daten stellt man nun die Analyse wie folgt zusammen:

Analytische Resultate des „Deák Ferencz" Bitterwassers.

	in 1000 Th. Wasser	Relative Aeq. %	
Magnesium	3,5983	49,75 Mg	} 100,00
Natrium	6,3736	45,98 Na	
Calcium	0,4452	3,69 Ca	
Kalium	0,1276	0,54 K	
Eisen (mit Spuren von Al)	0,0062	0,04 Fe	
In den schwefelsauren Salzen:			} 100,00
{Schwefel	8,4069	87,18 SO^4	
{Sauerstoff	16,8139		
Chlor	1,7495	8,18 Cl	
In den neutralen kohlens. Salzen:			
{Kohlenstoff	0,1676	4,63 CO^3	
{Sauerstoff	0,6704		
In den kieselsauren Salzen:			
{Silicium	0,0012	0,01 SiO^3	
{Sauerstoff	0,0051		
Summe der fixen Bestandtheile	38,3653 Th.		
Die direct gefundene Summe	38,3989 „		
Kohlensäure	0,3599 „	2,71 CO^2 %	

Das Volumen der freien Kohlensäure in 1000 C.C. Wasser 168,53 C.C.
Die Reaction des Wassers ist alkalisch.

Digitized by Google

Die Vergleichung des chemischen Charakters der verschiedenen Wässer geschieht mit Hülfe der procentischen Formel leicht und exact. Während diese Formel für das Deák Ferencz Bitterwasser

$$\left\{\begin{matrix} 49{,}75\,Mg. & 45{,}98\,Na. & 3{,}69\,Ca. & 0{,}54\,K. & 0{,}04\,Fe \\ 87{,}18\,SO^4. & 8{,}18\,Cl. & 4{,}63\,CO^3. & 0{,}01\,SiO^3. & 2{,}71\,CO^2 \end{matrix}\right\}$$

Summe der fixen Bestandtheile = 38,40 $^0/_{00}$;

zeigt das Frank'sche Bitterwasser von Ofen folgende procentische Formel:

$$\left\{\begin{matrix} 57{,}7\,Mg. & 39{,}8\,Na. & 4{,}3\,Ca. & 0{,}2\,K. \\ 93{,}0\,SO^4. & 4{,}5\,Cl. & 2{,}5\,CO^3. & 1{,}4\,CO^2. \end{matrix}\right\}$$

Summe der fixen Bestandtheile 65,22 $^0/_{00}$.

Auch für die verschiedenen Felsarten, die Ackererde, die Asche der Pflanzen, der Thiere, des Blutes u. s. w. ist diese Art der Zusammenstellung anwendbar. (*Wiener Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Cl. 51. Bd. 4. u. 5. Heft. Jahrg. 1865. April u. Mai. II. Abth. S. 347—367.*) *H. Ludwig.*

Ueber den Arsengehalt der Salzsäure und die Reinigung derselben; von Aug. Houzeau.

Nach vielfachen Bestimmungen verschiedener Chemiker berechnet, enthält die Salzsäure durchschnittlich mindestens 0,1 Dreifach-Chlorarsen und demnach ergiebt sich, dass in Frankreich jährlich 7000 Kilogrm. Dreifach-Chlorarsen mit der Salzsäure in Circulation gesetzt werden und sich meistentheils in chemischen und pharmaceutischen Präparaten, Farben u. dergl. m. verbergen. Nach dem Verf. ist dasselbe in den mittelst arsenhaltigen Vitriolöls dargestellten Sorten von käuflicher Salzsäure auch in der Kälte als Arsenchlorür $AsCl^3$ vorhanden. Um nun die Salzsäure rasch und sicher von dem Gehalte an Arsenchlorid zu befreien, setzt man Chlor oder einen andern Körper, z. B. chlorsaures Kali, zu, welches beim Contacte Chlorwasserstoff zu bilden im Stande ist, und verwandelt dasselbe in Arsensäure, entsprechend der Gleichung

$$\underbrace{2\,AsCl^3}_{\text{Arsenchlorür}} + 4\,Cl + 10\,HO = \underbrace{2\,AsO^5}_{\text{Arsensäure}} + 10\,HCl$$

Um der späteren Umsetzung der gebildeten Arsensäure

entgegen zu treten, muss die Destillation der Salzsäure stets in Gegenwart eines Chlorüberschusses statt finden. Um schwache Säure zu reinigen, braucht man dieselbe nur in einem Kolben mit flachem Boden so lange zu kochen, bis $^1/_3$ verdampft ist, wo dann die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit kein Arsen mehr enthält.

Um concentrirte Säure zu reinigen, benutzt der Verf. obige Methode, setzt 0,1 Grm. per Liter Säure fein geriebenes chlorsaures Kali zu und lässt zur Absorption des mit der Salzsäure übergehenden überschüssigen Chlors die entweichenden Dämpfe durch eine etwa 0,5 Meter lange, vertical stehende, mit Kupfer gefüllte Glasröhre gehen, in welcher das Chlor in Kupferchlorid verwandelt wird, der Chlorwasserstoffdampf aber im reinen Zustande in das vorgeschlagene Wasser gelangt. Da es aber durchaus nöthig ist, dass in der kochenden Säure stets Chlor im Ueberschuss enthalten, um die Wiederverwandlung der Arsensäure in Arsenchlorür zu verhindern, so lässt man durch ein Sicherheitsrohr stets Chlorwasserstoffsäure, die mit zehnmal so viel chlorsaurem Kali versetzt ist, als die ursprünglich zur Destillation bestimmte Salzsäure enthält, nachfliessen.

Schwarz (im Breslauer Gewerbeblatt 1865, No. 7.) sagt: „Die einfachste Methode zur Darstellung arsenfreier Salzsäure scheint mir darin zu bestehen, dass man die Schwefelsäure selbst vorher von Arsenik befreit und geschieht dies am einfachsten, indem man dieselbe mit beiläufig 1 Proc. Kochsalz und 14 Proc. Kohlenstaub längere Zeit in einem offenen Gefässe unter einem gut ziehenden Schornsteine erhitzt. Der Kohlenstaub giebt schweflige Säure, welche die etwa vorhandene Arsensäure reducirt, die sich mit der aus dem Kochsalz entwickelten Salzsäure als Chlorarsen verflüchtigt. Gleichzeitig werden etwa vorhandene Spuren von Salpetersäure ausgetrieben. Man muss so lange erhitzen, bis die Kohle verschwunden ist, damit die Salzsäure nicht durch schweflige Säure verunreinigt wird. (*Compt. rend. T. 59. p. 1025. — Dingl. Journ. Bd. 176. H. 2. S. 122.*) *Bkb.*

Google

Ueber die Nahrungsmittel der Hefe und deren relativen Werth.

Die zum Leben und zum Gedeihen der Hefe nothwendigen Umstände sind hauptsächlich eine bestimmte Temperatur, Luftzutritt, ein bestimmter Wassergehalt, das Vorhandensein von Zucker oder von Stoffen, die in Zucker übergehen können, endlich die Gegenwart in Zersetzung begriffener eiweissartiger Körper. Da man nun bis jetzt im Unklaren ist, welche von den stickstofffreien Körpern der Hefe vorzugsweise zur Nahrung dienen, in welchem Zustande der in Zersetzung begriffene eiweissartige Körper befindlich sein muss, ob auch andere Eiweissstoffe der Hefe zur Nahrung dienen können, oder ob die Hefe auch durch die sich bei der Gährung aus Zucker und Eiweiss bildenden Producte (Kohlensäure, Ammoniak, Milchsäure etc.) ernährt werden kann, so hat G. Leuchs Versuche über diese Fragen angestellt. Diese Versuche wurden sämmtlich unter gleichen Umständen in Bezug auf Dauer und Temperatur ausgeführt. Zur Bestimmung der gebildeten Hefe verfuhr Leuchs so, dass er den Alkohol bestimmte, der durch die fragliche Quantität der Hefe aus einer Normalzuckerlösung gebildet wurde. Dieser Methode lag die Beobachtung zu Grunde, dass eine kleine Menge Hefe, zu einer wässerigen Lösung einer grösseren Menge Krümelzucker gesetzt, bei kurzer Versuchsdauer um so mehr Alkohol bildet, je mehr Hefe zugegen ist. 0,50 Th. frische Hefe erzeugten in einer Zuckerlösung von 15 Th. Krümelzucker in 100 Th. Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen Milchsäure nach 60 Stunden 0,75 Proc. Alkohol; 1 Th. derselben Hefe 1,4 Proc. und 2 Th. 2,7 Proc. Alkohol.

Die Bestätigung, dass freier Luftzutritt zum Gedeihen der Hefe nothwendig sei, fand Leuchs darin, als er zwei ganz gleiche zuckerige Flüssigkeiten, die eine in einem hohen Gefässe, die andere in einer flachen Schale mit Hefe versetzte. In letzterer hatte sich fast 40 Proc. Hefe mehr erzeugt, als im ersteren.

Die richtige Concentration der Flüssigkeit, in welcher die Hefe leben soll, ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil entweder, wenn dieselbe zu verdünnt ist, der Inhalt der Hefenzellen in das Wasser austreten würde oder in anderem Falle, die zu concentrirte äussere Flüssigkeit dem Inhalte der Zellen Wasser entziehen würde. Leuchs hat darüber verschiedene Versuche angestellt, die ihn zu

dem Resultate führten, dass eine Quantität von 12—15 Theilen Zucker auf 100 Th. Wasser das richtigste Verhältniss ist, was ohne Schaden für die Hefenausbeute weder nach der einen noch der andern Seite überschritten werden kann. In Bezug auf den relativen Werth stickstoffhaltiger Körper zur Hefengewinnung erhielt Leuchs folgende Resultate:

Ein Zusatz von Leim (3 Th.), frischem Hühnereiweiss (6 Th.) und gesäuertem Kleber (4 Th.) zu 5 Th. Krümelzucker, 4 Th. Dextrin und 4 Th. Stärke schaden der Entwickelung der Hefe. Am unbrauchbarsten ist der Leim, während die mit Hühnereiweiss oder gesäuertem Kleber versetzten Portionen eine etwas grössere Ausbeute zeigten. Ebenso zeigte es sich, dass Weizenmehl nicht vortheilhaft ist, die Ausbeute der Hefe verringert sich um so mehr, je weniger Zucker im Verhältnisse zum Mehle vorhanden war.

Frischer ausgeschiedener Kleber liess weder einen Vortheil noch einen Nachtheil auf das Wachsthum der Hefe beobachten. Dagegen gab eingemaischtes Weizenmehl (15 Th.) mit Wasser (100 Th.) und Hefe (1 Th.) und einem Zusatze von 2 Tropfen Milchsäure nach Beendigung des unter gleichen Umständen mit allen übrigen ausgeführten Versuches 1,6 Th. Hefe, in einem flachen Gefässe sogar 2,3 Th. Hefe. Sehr gute Resultate lieferte auch Zusatz von Malz zu einem Gemische von Krümelzucker, Stärke, Hefe und etwas Milchsäure, selbst bei Anwendung von wenig Zucker. Ebenso bewirkte Sauerteig ein günstiges Ergebniss.

Vor allen stickstoffhaltigen Körpern befördern jedoch Ammoniakverbindungen das Wachsthum der Hefe. Es wurde zu den Versuchen eine Flüssigkeit angewandt, die man erhält, wenn man Knochen mit Salzsäure übergiesst. Ein Zusatz von 3 Th. dieser mit Milchsäure versetzten Salzlösung zu 100 Th. Wasser, 5 Th. Krümelzucker, 4 Th. Stärke, 4 Th. Dextrin und 1 Th. Hefe gab 3,0 Th. Hefe.

Unter den stickstofffreien Körpern zeigte der Rohrzucker den geringsten relativen Werth zur Hefengewinnung, indem sich in einer Lösung desselben mit sauer gewordenem Kleber und mit Hefe letztere verringerte. Aber auch Dextrin und Kleister geben insofern ungünstige Resultate, als mit diesen Stoffen keine Zunahme der Hefe beobachtet werden konnte. Besser als die vor-

bergehenden Stoffe wirkte der Krümelzucker: aus 1 Th. Hefe erhielt man 1,3 Th. derselben. Rohrzucker mit Dextrin und Stärkezucker mit Dextrin gab schlechte Resultate. Am besten wirkte Stärkezucker zugleich mit Stärkemehl angewandt. Aus 1 Th. Hefe 1,6 Th. derselben.

Das interessante Ergebniss mit den Ammoniaksalzen veranlasste Leuchs, noch weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, indem er Salzflüssigkeiten, denen die Verhältnisse in den Aschenbestandtheilen der Hefe zu Grunde lagen, mit Stickstoff in der Form von Ammoniak vermischte. Mit diesen Nährflüssigkeiten wurden ganz ausgezeichnete Resultate erlangt. Die Mengenverhältnisse dieser Versuche waren folgende: Zu 100 Th. Wasser 12 Th. Krümelzucker, 3 Th. Stärke als Kleister und 1 Th. Hefe. Hierzu kommen in verschiedenen Versuchen variirende Mengen obiger Salze. Hierbei zeigte sich, dass ein Zusatz von 0,16—0,25 Th. Salz zu obigem Verhältnisse die günstige Ausbeute von 6,2 Th. Hefe bietet, während ein Minder oder Mehr der Salze über dieses Verhältniss minder günstige Resultate darbietet. Zur Vergleichung der beiden stickstoffhaltigen Nahrungsmittel der Ammoniaksalze und des Malzes, welche unzweifelhaft am wirksamsten sind, stellte Leuchs schliesslich folgende Versuche an: Ein Absud von 1 Th. Hopfen in 40 Th. Wasser wurde zu 150 Th. mittelst 600 Th. Wasser bei 60⁰ eingemaischten Malzschrot gebracht und die geklärte Zuckerlösung auf 20⁰ abkühlen gelassen. Dann liess man sie mit 10 Th. Hefe 60 Stunden lang gähren, sammelte Ober- und Unterhefe und wog dieselben. Man erhielt 40 Th. frischer Hefe. Mit der Normalzuckerlösung wie gewöhnlich geprüft, entsprachen diese 40 Th. gewogene Hefe ziemlich genau 40 Th. berechneter Hefe. 30 Th. Stärke wurden mit 100 Th. Wasser zu Kleister gekocht, 120 Th. Krümelzucker, 10 Th. Hefe und 1,6 Th. phosphorsaure Ammoniaksalze zugethan. Man erhielt durch Wägung bloss 25 Th. Hefe, aber diese 25 Th. erwiesen sich bei ihrer Prüfung mit der Normalzuckerlösung als gleichwerthig mit 60 Th., d. h. die durch phosphorsaure Ammoniaksalze erhaltene Hefenausbeute ist dem Gewicht nach geringer, als die durch Malz erhaltene, hat indess nichts desto weniger ungefähr 50 Proc. mehr Werth. Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich auf der grösseren Reinheit derselben, die man auch schon aus der helleren Farbe und dem geringeren specifischen Gewichte schliessen kann. Weitere Mittheilungen über

diesen Gegenstand behält sich Leuchs noch vor. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 93.*) *B.*

Fehler bei der Ablieferung des Spiritus nach dem Rauminhalt.

C. Stammer resumirt die Nachtheile, welche den Verkäufer beim Verkauf des Spiritus nach Rauminhalt gewöhnlich treffen oder treffen können und verweilt hauptsächlich bei den durch Temperaturunterschiede herbeigeführten. Abgesehen davon, dass selbst die auf solche Verhältnisse berechneten Tabellen ausser der Schwierigkeit beim Gebrauch immer noch Uebelstände zulassen, kommt derselbe auf die einzig richtige Methode, den Spiritus nach Gewicht und nicht nach dem Rauminhalt im Grossen zu verkaufen. Man hat dann nur die Stärke wie gewöhnlich zu bestimmen, das Nettogewicht der beliebig vollen Fässer zu ermitteln und dieses Nettogewicht nach Tabelle VII der „zur Bestimmung des wahren Volumens geistiger Flüssigkeiten von verschiedener Stärke bei verschiedenen Wärmegraden von Brix“ in der 3ten Auflage erschienenen Tabellen auf den usancemässigen, zur Berechnung nothwendigen Quartinhalt zu reduciren, um stets das Richtige zu finden. Eine Aichung der Fässer ist dann nicht mehr nöthig und die wenig veränderliche Tara kann leicht und nach Bedürfniss controlirt werden.

Nach dieser Weise würde man finden, dass ein Fass von 500 Quart bei der Normaltemperatur von $12^1/_2{}^0$ R. 987 Pfund netto wiege, entsprechend nach der angegebenen Tabelle 500 Quart. Ebenso würde das Fass, da nichts verloren ging, bei allen übrigen Temperaturen von $+ 7^0$, 0^0 und $- 7^0$ ebenfalls 987 Pfund wiegen, und mithin, da die Stärke sich stets auf 80 Proc. ergiebt, in allen Fällen nach Tabelle VII 500 Quart, mithin 40,000 Quartprocente zur Berechnung geben. (*Schles. landwirth. Ztg. 9. März 1865. — Dingl. Journ. Bd. 167. H. 3. S. 236.*) *Bkb.*

Ueber Dichtung der Spiritusfässer.

Um Spiritusfässer zu dichten, wendet Dullo mit bestem Erfolge eine Lederlösung an. Zu diesem Behufe wird 1 Pfd. Lederabfälle in 2 Loth Oxalsäure und 2 Pfd. Wasser gelöst, die Lösung allmälig mit 3 Pfd.

warmem Wasser verdünnt und das Fass damit ausgestrichen. Sobald die Masse trocken ist, bräunt sie sich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft und ist nun ganz unlöslich in Alkohol; sie verdichtet alle Poren, springt nicht ab, ist billig herzustellen und leicht zu handhaben. (*Deutsch. illustr. Gew. Ztg.*) *B.*

Rothweinverfälschung.

In Folge einer Aufforderung höheren Orts sah sich das Polizei-Präsidium in Berlin veranlasst, aus sanitätspolizeilichen Rücksichten eine chemische Untersuchung der in Berlin in so grossem Massstabe angefertigten künstlichen und zum Verkauf gegebenen Rothweine vornehmen zu lassen. Bei der Untersuchung hat sich herausgestellt, dass der dem Sachverständigen übergebene Wein zwar ohne alle Zuthat von Wein künstlich fabricirt war, indessen aber keine der Gesundheit gefährlichen Stoffe enthielt, dass demselben aber anderseits auch alle die wohlthätig wirkenden, natürlichen Eigenschaften des wirklichen Weins fehlten, auf die es unter Umständen, wie z. B. in Fällen, wo der Wein ärztlich verordnet wird, hauptsächlich ankommen muss. Dieser auf künstlichem Wege hergestellte Wein gleicht vielmehr nach diesem Gutachten in seinen Bestandtheilen und Wirkungen so ziemlich dem gewöhnlichen Branntwein, dem die Wissenschaft zwar Farbe und Bouquet, nicht aber die eigenthümliche Natur des Weines zu geben vermochte. Eine andere Probe angeblichen Bordeauxweines bestand aus einem geringen Landwein, der durch Zusatz chemischer Mittel dem wirklichen französischen Rothwein ähnlich gemacht, dabei aber ebenfalls frei war von der Gesundheit schädlichen Substanzen.

In Folge dieses Ergebnisses und anderer Ermittelungen sind vom Polizei-Präsidium umfassende Massregeln ergriffen, um dieser betrügerischen Industrie entgegen zu treten durch eine strenge Controle der Weinfabrikation. (*Staatsbürger Ztg. Juli 1865.*) *B.*

Ueber die Zunahme der Säure im Biere bei freiem Luftzutritt.

Bekanntlich zeigt eine jede Biersorte, wenn sie dem freien Luftzutritt ausgesetzt wird und auf diese Weise umschlägt, wie man gewöhnlich sich auszudrücken pflegt,

eine starke saure Reaction, welche durch die Bildung von Milchsäure, bisweilen auch durch Spuren von Essigsäure bedingt wird. Die Bildung der Milch- und Essigsäure steht im innigsten Zusammenhange mit dem Verhältnisse des Alkohols zum Extracte des Bieres, welches stets Proteinstoffe enthält.

Um nun die Ursache und die Temperatur, unter welcher die genannten Veränderungen im Biere vorgehen, genauer zu studiren, sind von M. Bayerl drei Reihen von Versuchen angestellt worden.

Zu den Versuchen wurde die von A. Mair angegebene Methode benutzt, welche ihrer leichten Anwendung wegen bestens empfohlen zu werden verdient. Das Verfahren beruht auf der Neutralisation des entkohlensäuerten Bieres durch Kalkwasser von bestimmtem Gehalte. Als Vorversuch werden 50 C.C. Kalkwasser mit Probeoxalsäure (2,25 Grm. Oxalsäure zum Liter Wasser) versetzt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction.

Die Kohlensäure wird aus dem Biere dadurch entfernt, dass man 30 C.C. Bier mit 20 Grm. Zuckerpulver bei 80° C. in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren vermischt. Ist auf diese Weise die Kohlensäure ausgetrieben, so lässt man von dem titrirten Kalkwasser bis zur vollkommenen neutralen Reaction des Bieres zufliessen.

Zur ersten Versuchsreihe wurde zu den Versuchen in einem Glascylinder 1 Liter des frischen Bieres unbedeckt und in einem verschlossenen Schranke aufbewahrt bei der Temperatur eines mässig geheizten Laboratriums. Die Versuchsreihe begann am 5. November und schloss am 3 December desselben Jahres. Eine zweite Versuchsreihe wurde angestellt im Monat Mai. Das Bier wurde in Portionen von 50 C.C. in Gläsern aufbewahrt. Die Untersuchung der dritten Reihe fällt in die Tage vom 14—23. Juni, und wurde mit Natronlauge ausgeführt.

Die Resultate dieser Versuche ergaben, dass die Zunahme der Säure um so rascher erfolgte, je höher die Temperatur war. In den kalten Novembertagen war die Säure beinahe 26 Tage in Zunahme begriffen, in den Tagen des Mai und Juni bei einer Temperatur von nahe 16,5° C. nur 7—8 Tage. Die Säuerung erfolgte hier somit viel rascher, desgleichen auch die Abnahme der Säure. Auch zeigte sich ferner, dass Bier in kleinen Mengen aufbewahrt, schneller sauer wurde, als in grösserer Quantität. In allen Versuchsreihen bildete sich gegen

den Zeitpunct der höchsten Säurezunahme, und noch mehr bei deren Abnahme eine grosse Menge Hefe, so dass das Bier ganz dickflüssig wurde.

Um dem Sauerwerden und raschen Fortschreiten der im Biere beständig vorhandenen Gährung vorzubeugen, ist die Anlage von möglichst frischen Kellern (Felsen- und Eiskellern) und durch Aufbewahren des Bieres in grossen Fässern in denselben nöthig. (*Buchn. n. Repert. Bd. 14. 8 u. 9.*) *B.*

Ueber die Phosphorsäurebestimmung im Biere.

Was die Methode der Phosphorsäurebestimmung im Biere betrifft, so erhält man nach Vogel die zuverlässigsten Resultate nach der auch von Keller schon angewendeten Methode durch directe Fällung der aus der Asche mittelst essigsauren Bleioxydes abgeschiedenen Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia. Zu diesem Zwecke wird eine gewogene Menge des auf Phosphorsäure zu untersuchenden Bieres, ungefähr 300 Grm., zur Trockne abgeraucht und eingeäschert, die salpetersaure Lösung der Asche mit Ammoniak versetzt und der in Essigsäure gelöste Niederschlag mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Nach der Zersetzung des Bleiniederschlages mit Schwefelammonium bestimmt man im Filtrate die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia. Die Umständlichkeit dieser Methode kann dadurch wesentlich vermindert werden, dass man die Asche mit essigsaurem Bleioxyd oder Eisenchlorid titrirt, wodurch der directen Fällung sehr nahestehende Resultate erhalten werden. Da aber hiermit noch nicht das zeitraubende und auch manche Fehlerquelle mit sich führende Einäschern des Bieres umgangen wird, so schien es wünschenswerth, diese Art der Untersuchung durch ein directes auf das Bier unmittelbar anwendbarer Titrirverfahren zu vereinfachen. Vogel hat die in neuerer Zeit vielfach gebrauchte Titrirmethode mit essigsaurem Uranoxyd nach Pincus zur Phosphorsäurebestimmung im Biere sehr geeignet gefunden.

Es entsteht auf Zusatz von essigsaurem Uranoxyd im Biere ein sehr voluminöser Niederschlag von schmutziggelber Farbe, welcher sich bei mehrmals wiederholtem Aufkochen bald senkt, so dass es leicht möglich wird, die Beendigung des Versuches durch die braune Fällung eines herausgenommenen Tropfens durch Blutlaugensalz zu erkennen. Um das Schäumen zu vermeiden, muss das

Bier vorher durch Schütteln in einer offenen Flasche möglichst von Kohlensäure befreit werden.

Vergleichende Phosphorsäurebestimmungen in derselben Biersorte mit dieser Titrirmethode und der directen Fällung haben jederzeit sehr übereinstimmende Resultate gegeben. Von einer Biersorte z. B., welche nach vorhergehender directer Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia 0,584 Grm. Phosphorsäure pro Liter enthielt, ergaben sich durch Titrirung mit essigsaurem Uranoxyd 0,604 Grm.; in einem weiteren Beispiele waren statt 0,654 Grm. durch die Titrirmethode 0,666 Grm. Phosphorsäure erhalten worden u. s. w.

Hieraus ist ersichtlich, dass dieses Titrirverfahren im Vergleich zu anderen Methoden in kürzester Zeit die Ausführung von Phosphorsäurebestimmungen im Biere gestattet.

Hieran anschliessend, bemerkt Vogel, dass die in dem Biere nachgewiesene Phosphorsäuremenge für die Ernährung nicht bedeutungslos sein dürfte, welches sich aus dem Vergleiche derselben mit dem Phosphorsäuregehalte des Fleisches ergiebt. Nach Vogel's Versuchen enthält 1 Zollpfund frisches Ochsenfleisch durchschnittlich 2 Grm. Phosphorsäure. Wird nun der Gehalt eines Liters Bier in runder Summe zu 0,6 Grm. Phosphorsäure festgesetzt, so würde durch die Consumtion von $3\frac{1}{2}$ Liter Bier dem Organismus eben so viel Phosphorsäure zugeführt, als durch 1 Pfd. Fleisch, oder 8 — 10 Loth Fleisch liefern so viel Phosphorsäure, als 1 Liter Bier. Beim Doppelbier, dessen Gehalt an Phosphorsäure 0,9 Grm. pro Liter beträgt, stellt sich das Verhältniss zum Fleische natürlich noch günstiger heraus. Von diesem Doppelbiere ersetzen 2,3 Liter 1 Pfd. Fleisch und umgekehrt 14 Loth des Fleisches ein Liter dieses Doppelbieres an Phosphorsäuregehalt.

Dickson hat durch eine Reihe von Analysen in den Aschen englischer Biere nicht unbedeutende aber sehr wechselnde Mengen von Phosphorsäure nachgewiesen. Vogel's zahlreiche Untersuchungen über den Phosphorgehalt des Bieres, namentlich der Münchener Winterbiere und Doppelbiere haben keine so grosse Schwankungen ergeben. Durchschnittlich hat derselbe im Münchener Winterbiere per Liter 0,5 Grm. Phosphorsäure, im Doppelbiere 0,9 Grm. PO^5 gefunden. (*Buchn. n. Repert. Bd. 14. 8 u. 9.*) *B.*

Untersuchung des Bieres auf Aloë.

Rauwez schlägt vor, zur Untersuchung eines Bieres auf seinen Gehalt an Aloë den in den Tonnen sich bildenden Absatz auf ein Filter zu spülen und nachher mit Alkohol zu behandeln. Der Auszug giebt alsdann beim Eindampfen bei Anwesenheit von Aloë einen aus diesem Körper bestehenden Rückstand. Rauwez gelang es, auf diese Weise, in einem sonst sehr guten Biere, Aloë nachzuweisen. (*Journ. de Chim. méd. — Chem. Centralbl. 1865. 12.*) *B.*

Fassglasur für Bierbrauer.

Dullo empfiehlt als solche folgende bewährte Mischung. Das Innere des Fasses wird zweimal mittelst eines Pinsels mit einer Lösung von $^1/_2$ Pfd. Colophonium, 4 Loth Schellack, 2 Pfd. Terpenthin und 1 Loth gelbem Wachs in 1 Quart Alkohol bestrichen. Sobald der zweite Anstrich getrocknet ist, überstreicht man noch einmal mit einer reinen Schellacklösung von 1 Pfd. Schellack in 1 Quart Alkohol. Dieser Firniss schliesst alle Poren, springt nicht ab und giebt dem Biere durchaus keinen fremdartigen Geschmack. (*Deutsch. illustr. Ztg.*)

B.

Ein neuer Fall der Aetherbildung, von Wanklyn.

Vor mehren Jahren zeigten Frankland und Wanklyn, dass Jodäthyl mit Wasser auf 150° erhitzt Jodwasserstoffsäure und Aether giebt. Eine ähnliche Reaction tritt ein, wenn man bei 100° Rosanilin mit Jodäthyl und Alkohol erhitzt, es bildet sich Jodäthylrosanilin (Violett, Hofmann) und gewöhnlicher Aether. Die Reaction lässt sich so erklären:

Von den drei Molecülen Jodwasserstoffsäure, welche aus der Reaction von drei Molecülen Jodäthyl auf ein Molecül Rosanilin resultiren, sättigt das eine das Aethyl-Rosanilin und die beiden anderen reagiren auf den Alkohol:

$$2\,HJ + 2\,C^4H^6O^2 = 2\,HJ + H^2O^2 + (C^4H^5O)^2$$

oder es entsteht auch direct der Aether nach der Gleichung:

$$C^4H^5J + C^4H^6O^2 = HJ + (C^4H^5O)^2.$$

(*Annal. de Chim. et de Phys. Déc. 1864.*) *Dr. Reich.*

Ueber eine allgemeine Eigenschaft der Aether.

Eine der allgemeinsten Eigenschaften der Aether ist unbedingt die Zersetzung, welche dieselben in der Wärme durch Alkalien erleiden, indem sie sich in Alkohol und in die entsprechenden Säuren verwandeln. H. Gal hat Versuche angestellt, ob diese Zersetzung nicht auch unter dem Einflusse anderer Agentien eintreten könne.

Lässt man die Chlorverbindung eines Säureradicals auf einen Alkohol einwirken, so entsteht der entsprechende Aether und Salzsäure nach der Formel:

$$ACl + \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} O^2 + HCl.$$

A bezeichnet ein Säureradical, B ein Alkoholradical. Die Bromüre und Jodüre der Säureradicale verhalten sich den Alkoholen gegenüber ganz analog. Gal versuchte nun, die umgekehrte Reaction hervorzubringen, indem er z. B. Bromwasserstoffsäure auf einen Aether einwirken liess. Die Zersetzung konnte nur nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} O^2 + HBr = \left.\begin{matrix}B\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}A\\H\end{matrix}\right\} {}^2$$

und nicht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} O^2 + HBr = \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix}A\\Br\end{matrix}$$

verlaufen, denn im zweiten Falle würde das Bromür des Säureradicals auf den Alkohol einwirken. Die Bromwasserstoffsäure hat Gal gewählt, weil sie beständiger als die Jodwasserstoffsäure und weniger beständig, als die Chlorwasserstoffsäure ist.

Aether aus der Reihe der fetten Säuren, $C^{2n}H^{2n}O^4$. Wenn man Ameisensäuremethyläther mit vollständig trockner Bromwasserstoffsäure sättigt, in Röhren einschliesst und im Wasserbade einige Stunden lang erhitzt, so findet man nach dem Oeffnen in der Röhre einen brennbaren Dampf mit ätherischem Geruche: Brommethyl. Bei Wiederholung des Versuches bleibt in der Röhre zuletzt eine bei 100⁰ siedende Flüssigkeit, welche in Wasser und in Kalilauge vollständig löslich ist. Der Essigsäure-, Buttersäure- und Oenanthylsäuremethyläther verhalten sich eben so. Wendet man statt des Methyläthers die entsprechenden Aethyläther an, so erhält man Bromäthyl und die entsprechenden Säuren.

Aether aus der Reihe der aromatischen Säuren, $C^{2n}H^{2n-8}O^4$. — Es wurde Benzoësäureäthyl- und Methyläther untersucht. Man sättigt dieselben voll-

ständig mit Bromwasserstoffsäure und erhält eine vollständige Spaltung. Nach jeder Sättigung wurde die Röhre im Wasserbade erhitzt.

Aether aus der Reihe der Oxalsäure, $C^{2n}H^{2n-2}O^8$. Es wurde Oxalsäure-, Bernsteinsäure-, Korksäuremethyl- und Aethyläther untersucht. Auch hier erhält man eine vollständige Spaltung.

Aether der Kohlensäurereihe, $C^{2n}H^{2n}O^6$. Bei der Anwendung von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure - Aethyläther entstanden Bromäthyl, Wasser und Kohlensäure, die Verbindung $C^2H^2O^6$ zerfällt also bei ihrer Entstehung sofort in Wasser und Kohlensäureanhydrid. Bei Lösung der Bromwasserstoffsäure in einem Aether findet eine sehr wahrnehmbare Temperaturerhöhung statt; zur Vollendung der Reaction muss man aber das Gemenge stets einige Zeit hindurch auf 100° erhitzen. Mit den Versuchen, die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf solche Aether zu untersuchen, welche sich wie der Cyansäureäther und die Cyanüre der Alkoholradicale gegen Kali anders verhalten, ist Gal beschäftigt. (*Compt. rend. — Chem. Centrbl. 1865. 20.*) *B.*

Viertel-kohlensaures Aethyloxyd.

Das von Williamson zuerst beschriebene drittel-ameisensaure Aethyloxyd wurde von demselben durch Einwirkung des Natriums auf weingeistige Lösung von Chloroform hergestellt. H. Bassett hat nun dieselbe Methode auch zur Erzeugung anderer basischer Aetherarten zu benutzen versucht. Das Chlorpikrin war aber nur geeignet, gute Resultate zu geben (*Journ. Chem. Soc.* (2) *II.*) und zwar lieferte es viertel-kohlensaures Aethyloxyd.

40 Grm. Chlorpikrin wurden mit 10 Unzen absoluten Alkohol in einer mit aufrechtem Kühler versehenen Flasche allmälig mit 24 Grm. Natrium versetzt und während der ganzen Zeit im Sieden erhalten. Schliesslich destillirte man den Weingeist ab und behandelte den Rückstand mit Wasser, wobei ein Oel obenauf schwamm.

Das vom Wasser abgehobene und über Chlorcalcium getrocknete Oel wurde fractionirt und gab ein farbloses Oel von 0,925 spec. Gew., welches bei 158—159° kochte, einen eigenthümlich aromatischen Geruch besass und aus $4(C^4H^5O), C^2O^4$ bestand. Dampfdichte 6,8 (berechnet 6,65).

Mit weingeistigem Kali lieferte der Aether kohlen-

saures Kali, mit Natrium geglüht weder Stickstoff noch Chlor.

Beim Behandeln desselben (10 Grm.) mit wasserfreier Borsäure destillirte gewöhnlicher kohlensaurer Aether über.

Die Entstehung und Zersetzung des einbasigen kohlensauren Aethers erklärt sich demnach so:

$$\underset{\text{Chlorpikrin}}{C^2(NO^4)Cl^3} + 4\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\Na\end{matrix}\right\}O^2) = 3\,NaCl + NaO, NO^3 + C^2(C^4H^5)^4O^8.$$

Ferner:

$$C^2(C^4H^5)^4O^8 + 4\,BO^3 = (C^4H^5O)^2, C^2O^4 + (C^4H^5O)^2, 4\,BO^3.$$

Wahrscheinlich wird sich der dem Williamsonschen dreibasischen Ameisenäther entsprechende dreibasische Essigsäure-Aethyläther aus M a l a g u t i's zweifach gechlortem Aether $= 2\,(C^4H^3Cl^2O)$ nach folgender Gleichung darstellen lassen:

$$2\,(C^4H^3Cl^2O) + 4\,(C^4H^5NaO^2) = 4\,NaCl + (C^4H^5O, C^4H^3O^3) + (C^4H^5O)^3, C^4H^3O^3.$$

Die anomale Zunahme des Eisessigs im specifischen Gewichte bei Zusatz von einer gewissen Menge Wasser erklärt sich vielleicht ebenfalls durch die Tendenz zur Bildung eines analogen Hydrats, dessen Zusammensetzung $C^4H^4O^4 + 2\,HO = 3\,HO, C^4H^3O^3$ ist.

Der gewöhnliche und dreibasische Ameisenäther stehen in einer bemerkenswerthen Beziehung zu den Glyceriden und deren Aethern: dem einfachen Ameisenäther $= C^4H^5O, C^2HO^3$ entspricht der Glycerinäther (Monäthylin) $= C^4H^5O, C^6H^5O^3$, dem dreibasischen Ameisenäther $= (C^4H^5O)^3, C^2HO^3$ entspricht das Triäthylin $= (C^4H^5O)^3, C^6H^5O^3$.

Demnach scheint es 2 verschiedene Reihen isomerer Körper zu geben, von denen die eine sich von den dreiatomigen Alkoholen, die andere von den fetten Säuren ableitet. Wissenswerth würde es sein, ob wasserfreie Borsäure aus den Glyceriden direct die von R e b o u l beschriebenen Glycerinäther erzeugt.

Die bestuntersuchten Salze einiger von Alkoholen abstammenden Säuren geben zu erkennen, dass man die letzteren eintheilen kann in solche, deren normale Basicität geringer ist als ihre Atomicität und in solche, bei denen sie die gleiche ist. Als Beispiele dienen die zweibasisch-milchsauren, die basisch äpfelsauren Salze von Kupfer- und Zinkoxyd mit 3 Atomen Metalloxyd, einige basisch-weinsaure und citronensaure Kupfersalze mit 4 Atomen Metalloxyd und das zuckersaure Bleioxyd mit 6 Atomen Metalloxyd.

In den meisten basischen Salzen der zweiten Classe ist die Anzahl der Atome des Metalloxyds grösser als die Zahl der Wasseratome, von denen der ursprüngliche Alkohol sich ableitet, und trifft zusammen mit der Atomicität des Alkoholradicals, wenn dieses durch Austritt von Wasserstoff verändert wird. (*Journ. für. prakt. Chem. Bd. 94. 8.*) *B.*

Ueber einige Reactionen des Monochloräthers berichtet A. Bauer. Derselbe stellte früher mit Adolph Lieben durch Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale auf den Monchloräther (C^4H^4ClO, C^4H^4ClO) Verbindungen dar, in denen die 2 Atome Chlor durch Alkoholradicale ersetzt sind. Nun hat Bauer Versuche darüber angestellt, ob es nicht möglich sei, die 2 Atome Chlor des Monochloräthers durch sauerstoffhaltige Radicale oder durch Sauerstoff selbst zu ersetzen. In ersterem Falle würde man Verbindungen erhalten, welche zwischen den Aethern und Säureanhydriden stehen, in letzterem Falle dagegen war zu erwarten, dass eine dem Aldehyde isomere Substanz entstehen würde. Zu diesen Versuchen diente Monochloräther, welcher durch Einleiten von Chlor in Aether wie folgt dargestellt worden war.

1 Pfd. reiner wasserfreier Aethyläther wird in eine Woulf'sche Flasche gethan und während diese mit kaltem Wasser gut gekühlt wird, langsam so viel Chlor durchgeleitet, als etwa der halben theoretisch berechneten Menge entspricht. Die Flüssigkeit wird hierauf in einer Retorte im Wasserbade so lange destillirt, als etwas übergeht. Der Rückstand, welcher gewöhnlich schwarz aussieht, wird aufbewahrt, das Destillat jedoch wieder wie oben mit Chlor behandelt, dann wieder im Wasserbade erhitzt, der Rückstand mit dem früheren vereinigt u. s. w. Schliesslich werden die bei den Destillationen erhaltenen und vereinigten Rückstände im Oelbade destillirt und das von 135° bis 150° C. Destillirende wird rectificirt. So erhält man nahezu keine über 150° C. siedende Producte.

I. Bei Einwirkung von granulirtem Zink auf Monochloräther erhält man eine schwarze, kohlige und harzartige Masse und unter den flüchtigen Producten Essigäther und Chloräthyl. Aehnlich wirkt Zinknatrium, nur noch heftiger.

II. Reaction des essigsauren Natrons auf

Monochloräther. Es wurde 1 Aeq. = 110 Grm. essigsaures Natron in Alkohol gelöst, unter Abkühlung nach und nach 1 Aeq. = 150 Grm. reiner Monochloräther zugefügt, hierauf das Gemisch in einem Apparate, der das Condensiren und Zurückfliessen der Dämpfe gestattete, 40 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, darauf der Inhalt des Ballons abdestillirt, das Destillat mit Wasser versetzt, die hierbei abgeschiedene unlösliche Flüssigkeit mittelst Scheidetrichter getrennt und destillirt.

Es ging anfangs unter 100° C. eine nicht unbeträchtliche Menge Essigäther über, dann stieg die Temperatur rasch bis gegen 150° und es destillirte die Hauptmenge bei 150 bis 160° C. Ueber 160° C. zersetzt sich der Retorteninhalt unter Verkohlung und Entwickelung von HCl-Dämpfen.

Der bei 150 bis 160° C. überdestillirte Theil der Flüssigkeit wurde mit verdünnter wässeriger Kalilauge in zugeschmolzener Glasröhre mehrere Stunden hindurch erhitzt, hierauf von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, über CaCl getrocknet und destillirt. Der Siedepunct dieser Producte war nahezu constant bei 155° C., die Analyse derselben führte zu der Formel $[C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O]$, welche die Dampfdichte 5,29 fordert, während als solche 5,366 gefunden wurde. Diese Verbindung ist identisch mit der von Lieben (Aug. 1864) aus Monochloräther durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilösung erhaltenen. Sie ist als Aethyläther zu betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor, ein anderes Atom Wasserstoff hingegen durch das einatomige Radical Oxäthyl = $C^4H^5O^2$ ersetzt ist. Im völlig reinem Zustande eine angenehm riechende, bei 155° C. siedende Flüssigkeit. Ihre Bildung erhellt aus der Gleichung

$$(C^4H^4ClO)^2 + NaO, C^4H^3O^3 + C^4H^6O^2 = [C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O] + C^4H^4O^4 + NaCl.$$

In dieser Zersetzung spielt das essigsaure Natron nur eine vermittelnde Rolle und der neue Aether verdankt seine Entstehung bloss der Einwirkung des Alkohols auf den Monochloräther, denn:

$$(C^4H^4ClO)^2 + C^4H^6O^2 = HCl + [C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O].$$

III. Reaction von Silberoxyd auf Monochloräther. Das gepulverte Silberoxyd muss in kleinen Mengen zur ätherischen Lösung des Monochloräthers gefügt, von Zeit zu Zeit dieses Hinzugeben unterbrochen und

die Flüssigkeit abgekühlt werden, um die heftige Reaction zu verhüten. Erhitzt man dann die Mischung in einem mit Kühlschlange versehenen Kolben, so erhält man ebenfalls als Hauptpruduct die bei 154—155° C. siedende Verbindung [$C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O$].

Sie entsteht hier nach der Gleichung:

$$(C^4H^4ClO)^4 + (C^4H^5O)^2 + 2\,AgO = 2\,[C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O] + 2\,AgCl.$$

IV. Reaction des trocknen essigsauren Silberoxyds auf Monochloräther. Hierbei entsteht Essigäther und eine bei 170—180° C. destillirende Flüssigkeit von der Formel [$C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^3O^2, O^2)O$]. Diese letztere ist als Aether zu betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor und ein anderes Atom Wasserstoff durch das Radical Oxacetyl = ($C^4H^3O^2, O^2$) ersetzt ist. Dampfdichte gefunden = 5,829, berechnet = 5,76. Ihre Bildung erhellt aus folgender Gleichung.

$$(C^4H^4ClO)^2 + AgO, C^4H^3O^3 = AgCl + [C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^3O^2, O^2)O].$$

Durch Einwirkung der Wärme, des Wassers und Kalis zersetzt sich diese Verbindung unter Bildung von Essigäther, essigsaurem Kali und Chlorkalium.

$$[C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^3O^2, O^2)O] + 2\,(KO, HO) = (C^4H^5O, C^4H^3O^3) + KO, C^4H^3O^3 + KCl + 2\,HO.$$

V. Reaction des ameisensauren Bleioxyds auf Monochloräther. Hierbei entsteht der zwischen 60—70° C. siedende Ameisensäureäthyläther und eine zwischen 180° und 200° C. siedende Flüssigkeit, deren Formel [$C^4H^4ClO, C^4H^4(C^2HO^2, O^2)O$] ist. Letztere muss als Monochloräther betrachtet werden, in welcher 1 Atom Chlor durch das Radical C^2HO^4 ersetzt ist. Bei diesen Arbeiten betheiligt sich auch Herr Julius Weinzierl. (*Wien. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Classe. 50. Bd. V. H. II. Abth. S. 470—480.*)

H. Ludwig.

Das Diäthylsulfan

von A. v. Oefele aus Schwefeläthyl ($C^4H^5S)^2$, und rother rauchender Salpetersäure dargestellt, ist Schwefeläthyl, welches noch 4 Atome Sauerstoff aufgenommen hat; die Verbindung zeigt daher die Zusammensetzung $(C^4H^5)^2, S^2O^4$ und hat eine dem Diphenylsulfan (Sulfobenzid) $(C^{12}H^5)^2, S^2O^4$ analoge Constitution.

Das Diäthylsulfan ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen dünnen Tafeln; es schmilzt bei 70° C., beginnt schon unter 100° C. zu sublimiren, siedet aber erst bei 248° C. und wird von Fünffach-Chlorphosphor, Jod, Jodwasserstoffsäure und Aethylzink nicht verändert. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXXII. 86—90.*) *G.*

Triäthylsulfinjodür.

Durch Erhitzen von Einfach-Schwefeläthyl und Jodäthyl erhielt A. v. Oefele nach dem Erkalten der Flüssigkeit eine Krystallmasse, die er betrachtet als das Jodür eines aus 2 Atomen Schwefel und 3 Atomen Aethyl zusammengesetzten Radicals, welches nach Analogie des ähnlich zusammengesetzten Triäthylamins als Triäthylsulfin zu bezeichnen ist. Die Zusammensetzung der Jodverbindung ist nämlich $= (C^4H^5)^3 S^2 + J$. Der Körper krystallisirt in farb- und geruchlosen dünnen Blättchen, hat einen widrigen Geschmack und löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Das Triäthylsulfinjodür wird in wässeriger Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber leicht zersetzt. Das Filtrat hinterlässt beim Abdampfen deutliche regelmässige Krystalle, welche aus Triäthylsulfinoxydhydrat $(C^4H^5)^3S^2, O + HO$ bestehen. Die Substanz zerfliesst sehr schnell an der Luft und giebt mit Säuren leicht die betreffenden Salze, die gleichfalls leicht zerfliesslich sind. Das Platindoppelsalz krystallisirt in prachtvollen, dunkelrothgelben Prismen. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXXII. 82—86.*) *G.*

Ueber die aceto-pyrophosphorige Säure.

Wenn man das krystallisirte Hydrat der phosphorigen Säure mit Chloracetyl bei 120° im Verschlossenen erhitzt, so erhält man einen weissen krystallinischen Körper, welcher immer die gleiche Zusammensetzung hat. Man trocknet ihn bei 100° in einem Kohlensäurestrome, um die entstandene Chlorwasserstoffsäure und die Essigsäure zu entfernen. Löst man den Körper so in Wasser und neutralisirt fast vollständig mit Kali, so erhält man nach dem Abdampfen der Flüssigkeit Krystalle, welche sich durch Umkrystallisiren in Form von schönen, schief rhombischen Prismen erhalten lassen und das Kalisalz einer Säure sind, für

welche der Entdecker Menschutkin den Namen aceto-pyrophosphorige Säure vorschlägt.

Im freien Zustande erhält man dieselbe, wenn man das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz im Wasserbade abdampft und über Schwefelsäure trocknet; der Syrup erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche dem Phosphorigsäurehydrat sehr ähnelt, nur weniger zerfliesslich ist als dieses. Die Analyse ergab die Formel $P^2(C^4H^3O^2)H^3O^{10} + 4\,HO$. Das Krystallwasser entweicht bei 100° (gefunden: 11,90 C, 3,60 H und 33,45 P; berechnet: 12,76 C, 3,18 H und 32,98 P.).

Die aceto-pyrophosphorige Säure ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, sie schmilzt selbst bei ziemlich hoher Temperatur nicht und zersetzt sich schliesslich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff. Die Zusammensetzung ihrer Salze zeigt, dass sie eine dreiatomige zweibasische Säure ist.

Das Kalisalz bildet schiefe, rhombische Prismen und hat die Formel $P^2(C^4H^3O^2)HK^2O^{10} + 5\,HO$. Bei 110° entweichen 3 HO, bei 120° geht auch das letzte Krystallwasser weg. Mit einem Ueberschusse von Kali gekocht, zersetzt sich das Salz in Acetat und Phosphit. Das Barytsalz $P^2(C^4H^3O^2)HBa^2O^{10}$ erhält man durch Fällung des Kalisalzes mittelst eines löslichen Barytsalzes in Form eines krystallinischen Niederschlages. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Säuren. Das Kalksalz $P^2(C^4H^3O^2)HCa^2O^{10}$ erhält man ebenfalls durch Fällung. Das Kupferoxydsalz ist ein grünlich-weisser Niederschlag. Das Bleioxydsalz ist ein weisser Niederschlag $= (P^2C^4H^3O^2)Pb^3O^{10}$. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit dem Kalisalze einen weissen Niederschlag.

Die Einwirkung von Acetylchlorür auf phosphorige Säure erfolgt nach der Gleichung: $2(PH^3O^6) + 2(C^4H^3O^2Cl) = P^2(C^4H^3O^2)H^3O^{10} + C^4H^4O^4 + 2\,HCl$.

Zur Entstehung der Essigsäure aus dem Acetylchlorür ist Wasser nöthig. Dieses kann nur durch das Hydrat der phosphorigen Säure gegeben werden, deren beide Molecüle sich vereinigen und 1 Mol. Wasser frei machen, welches zur Entstehung der Essigsäure Anlass giebt. Die Entstehung dieser Säure erklärt auch, warum in der zweibasischen aceto-pyrophosphorigen Säure das durch Metalle nicht ersetzbare Wasserstoffatom und das Acetyl nicht substituirt werden können. Menschutkin hat diese Substitution versucht, indem er einen Ueberschuss von Acetylchlorür mit

der phosphorigen Säure einschloss. Bei der Erhitzung auf 100° bildete sich nur der weisse Körper und der Ueberschuss des Chlorürs blieb unverändert. Bei starker Erhitzung tritt Zersetzung ein, die Masse wird roth und die Röhre enthält Phosphorwasserstoffgas.

In Berücksichtigung dieses Umstandes, dass die phosphorige Säure Wasser abgiebt, kann man die aceto-pyrophosphorige Säure als „pyrophosphorige Säure" $P^2H^4O^{10}$ betrachten, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Acetyl vertreten ist: $P^2H^3(C^4H^3O^2)O^{10}$. (*Bull. de la soc. Chim. de Paris. — Chem Centrbl. 1865. 12.*) *B.*

Cyanessigsäurebromid und Bromessigsäurecyanid.

Zur Bereitung dieser beiden Cyanidbromide wird nach H. Hübner Cyansilber in einem Rohre mit Bromessigsäurebromid, das zur Mässigung der Einwirkung mit Chloroform verdünnt ist, übergossen und das Rohr dann eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Hierauf kocht man das gebildete Bromsilber mit Aether aus. Im ätherischen Auszug entstehen bald lange weisse unlösliche Nadeln und viel später grosse durchsichtige, sehr lösliche Tafeln.

Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform oder Aether kann man die zwei krystallisirten Verbindungen leicht von einander trennen. Die schwerlöslichen Nadeln sind Cyanessigsäurebromid und haben die Zusammensetzung $C^4H^2(C^2N)O^2Br$. Sie liefern mit Wasser oder leichter mit Kali keine Blausäure, sondern neben Bromammonium oder Ammoniak und Bromkalium Cyanessigsäure und Malonsäure. Die andere leicht lösliche Verbindung ist dem Cyanessigsäurebromid gleich zusammengesetzt, hat aber die Formel $C^4H^2BrO^2C^2N$ und zerfällt mit Alkalien oder Wasser oder Alkohol gekocht in Bromessigsäure oder Bromessigäther und in Blausäure und ist demnach als das Cyanid der Bromessigsäure zu betrachten. (*Ann. d. Chem. und Pharm. CXXXI. 66—75.*) *G.*

Ueber die Reinigung des Steinkohlengases von Schwefelkohlenstoff.

Lewis Thompson fand, dass Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff bei Rothglühhitze nicht neben einander bestehen können, sondern sich gegenseitig in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ($C^2S^4 + 4HO = C^2O^4 + 4HS$) zersetzen und wandte derselbe diese Reinigungs-

methode bei 15,000 Cubikfuss Gas mit dem ausgezeichnetesten Erfolge an, indem er dasselbe mit Wasserdampf gemischt durch eine rothglühende Röhre streichen liess. Die verwandte Röhre war von Gusseisen, 5 Zoll im Durchmesser und 12 Fuss lang, das Gemisch strömte durch dieselbe mit einer Geschwindigkeit von 1500 Cubikfuss die Stunde und die Röhre wurde zur Kirschrothgluth = 650° C. erhitzt. Die Hitze muss um so höher sein, je grösser die Geschwindigkeit des Gasstromes in der Röhre ist. Auf 1000 Cubikfuss Gas sind etwa 7 Cubikfuss Wasserdampf nöthig, doch schadet ein Ueberschuss nicht. Der Verf. wünscht, dass die erlangten Resultate weiter geprüft werden. (*London Journ. of arts. Febr. 1865. S. 65. — Dingl. Journ. 1865. 6. Heft. S. 480.*) *Bkb.*

Vorsichtsmassregeln gegen Gasexplosionen.

Bei den in London hierüber angestellten Versuchen hat sich gezeigt, dass Mischungen von 1 Raumth. Gas mit 10 bis 16 Raumth. atmosphärischer Luft die stärksten Explosionen geben, und dass die Explosionsfähigkeit wieder aufhört bei einem Gemenge von 1 Raumth. Leuchtgas und 4 Raumth. atmosphärischer Luft. Sobald nämlich mit 1 Raumtheile Gas 4 oder weniger Raumtheile atmosphärische Luft gemengt sind, brennt die Mischung, sobald sie angezündet wird, ruhig ab. Demnach müssen wenigstens 6—7 Proc. Gas in ein Local eingeströmt sein, um ein explodirbares Gemenge zu geben, während schon $1/2$ Proc. durch den starken Gasgeruch erkennbar und sehr lästig wird. Dieser Geruch ist demnach ein zuverlässiger Warner vor Explosionsgefahren und macht die Vorsicht nothwendig, dass, wo starker Gasgeruch bemerkt wird, man mit keinem Lichte in die Nähe kommen darf, ehe gehörig gelüftet ist. Die weiteren Vorsichtsmassregeln, nämlich die Hähne, besonders den Haupthahn, während des Nichtgebrauches gut geschlossen zu halten, namentlich auch dann, wenn etwa der Frost die Gaseinrichtung vorübergehend unbrauchbar gemacht haben sollte, so wie jeden etwaigen Schaden an der Röhrenleitung, den Hähnen und dem Gasometer alsbald ausbessern zu lassen. Bei diesen erwähnten Vorsichtsmassregeln kann man sich der Gasbeleuchtung mit aller Ruhe und Sicherheit bedienen. (*Polyt. Notizbl. 1865. 15.*) *B.*

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

Digitized by Google

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Eine Zeitschrift
des
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

XVI. Jahrgang.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.
1866.

Digitized by Google

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXXVI. Band.
Der ganzen Folge CLXXVI. Band.

Unter Mitwirkung der Herren
Bender, Beyer, Bonnewyn, Brauns, Buchner, Dalitzsch, Fröhde, Gräger, Graf, Hofmann, Husemann, Landerer, Löhr, Meurer, Nobbe, Rammelsberg, Sorauer

herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

H. Rose'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.

Digitized by Google

Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Seite

Ueber die physiologische Function des Chlors in der Pflanze; von Dr. Friedrich Nobbe 1
Ein Beitrag zur Kenntniss über die Stoffmetamorphose der Früchte während ihrer Entwickelung zur Reife; von Dr. A. Beyer in Tharand 21
Ueber das Kreosot und seine Zersetzungsproducte; von A. E. Hofmann 30
Ueber einen neuen rothen Farbstoff aus der Faulbaumrinde; von Dr. A. Buchner.................................. 52
Zum Nachweis des Morphiums; von Dr. A. Fröhde 54
Ueber eine volumetrische Bestimmung des Chinins in Arzneien; von Dr. X. Landerer................................. 56
Notizen zu Volksheilmitteln im Orient; von Demselben....... 57
Notiz zu Verfälschungen; von Demselben.................... 58
Ueber die Zusammensetzung der Manganerze und das specifische Gewicht derselben und der Manganoxyde überhaupt; von C. Rammelsberg.................................... 59
Ueber das jodsaure Natron-Jodnatrium; von Demselben....... 74
Zur volumetrischen Bestimmung des Bleies und Zinns; von Dr. Gräger... 77
Massanalytische Bestimmung des Schwefelarsens; von Demselben 81
Darstellung von reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge; von Demselben... 83
Ueber ein neues dem Apatit verwandtes Fossil; von R. Bender in Coblenz....................................... 84
Ueber molybdänsaures Ammoniak als Reagens auf Phosphorsäure; von Demselben.................................. 87
Ueber die Wirkungen des Nitroglycerins beim Sprengen von Felsen; von O. Dalitzsch in Landsberg................ 88

Seite
Ueber Aufbewahrung pharmaceutischer Pulver; von H. Bonnewyn, Apotheker in Brüssel 90
Ueber das Eintragen der Bleiglätte beim Kochen des einfachen Bleipflasters; von A. Graf in Sachsenhagen 94
Erklärung 95

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Notizen über das Vorkommen und die Gewinnung des Quecksilbers in Neu-Almaden in Californien 96
Die Anpflanzungen der wichtigsten Cinchona-Arten in Englisch-Indien 99
Notiz über Cupressus sempervirens als Heilmittel im Oriente; von Dr. X. Landerer 101
Ueber die Heilquellen im Oriente; von Demselben 103

III. Monatsbericht.

Analyse der Trinkquelle, der Badequelle und der Helenenquelle zu Pyrmont S. 106. — Analyse der Quelle des Mauerbades in Augsburg 114. — Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Schillingsfürst (Bayern) 115. — Neue Analyse der Waldquelle in Marienbad 116. — Chemische Analyse der Mineralquellen von Johannisbrunn in Mähren 117. — Analyse der Constantinsquelle zu Gleichenberg in Steiermark 119. — Analyse der Klausenquelle nächst Gleichenberg in Steiermark 120. — Chemische Analyse der Heilquelle zu Müllaken in Oberösterreich 121. — Analyse des Jodquellensalzes von Hall in Oberösterreich 122. — Eine lithionreiche Mineralquelle in England 123. — Quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Wässern 124. — Vergiftung durch Application von Jodtinctur auf die Haut 124. — Neue Eigenschaft des Schwefels 124. — Verhalten des Schwefels und der schwefligen Säure zu Wasser bei hoher Temperatur 126. — Verbindung der Schwefelsäure mit der chlorsalpetrigen, der salpetrigen und Untersalpetersäure 127. — Schwefelwasserstoffentwickelung 130. — Einfache Gewinnungsweise des Selens aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäure-Fabriken 130. — Spontane Oxydation des amorphen Phosphors 131. — Mittel, um die schädlichen Wirkungen der Phosphordämpfe in den Zündhölzchen-Fabriken zu verhindern 132. — Apparat zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids 132. — Nachweisung der Kieselsäure 134. — Untersuchung des Kalisalpeters auf Natronsalpeter 134. — Ein neues Leuchtgas 135. — Chlorbromäthylen 135. — Darstellung des Allylens 135. — Glyce-

Seite

rin als Haarpomade gegen Kleienflechten 136. — Monosulfomilchsäure 137. — Propyl- und Butyraldehyd 138. — Synthese der Buttersäure 140. — Reaction von Natrium auf Valeriansäure-Aethyläther 140. — Natur der zusammengesetzten Aether 141. — Triamylidenoxydammoniak 141. — Bromangelicasäure 142. — Rutylen 142. — Cetylverbindungen 144. — Ausschmelzen von Talg 145. — Hyänasäure 146. — Bereitung des Olivenöles in Andalusien 147. — Oelsäure 148. — Azelsäure oder Anchoïnsäure 149. — Verseifung der Fette durch Schwefelalkalien 150. — Spiritus Saponis 151. — Destillationsproducte der Glanz- oder Pechkohle von Zwickau 152. — Apparat zur fractionirten Destillation der ätherischen Steinkohlen- und Schieferöle des Handels, um ihren Werth zu bestimmen 154. — Béchamp's Methode der Reinigung der schweren Theeröle und ein in diesen befindlicher neuer Kohlenwasserstoff 156. — Krystallisirtes Hydrat des Phenylalkohols 157. — Synthese von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe 157. — Explosive Eigenschaften des Pikringelbs 158. — Pikrinsaure Salze 159. — Oxanilin 160. — Anilinpurpur 161. — Anilinblau 161. — Vergiftung mit Anilin 162. — Gefährlichkeit der Anilinfarben zum Färben von Liqueuren und Conditoreiwaaren 163. — Naphtylsulfhydrat 163.

IV. Literatur und Kritik 164

Bibliographischer Anzeiger 187

Drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Beitrag zur Kenntniss der Mohrrübe; von Dr. Fröhde und Paul Sorauer. (Mit Abbildungen.) 193

Ueber das Vorkommen von Harnsäure in einer Leiche; von R. Bender in Coblenz 212

Apparat zur Darstellung der sublimirten Benzoësäure; von W. Brauns, Stud. pharm 214

Notizen zu Volksheilmitteln im Orient; von Dr. X. Landerer 218

Notiz über die Gewinnung des Bleies aus den bleihaltigen Schlacken im Laurion-Gebirge; von Demselben 219

Seite

II. Monatsbericht.

Bestimmung der Phosphorsäure S. 220. — Darstellung eiuiger krystallisirter phosphorsaurer nnd arsensaurer Salze 221. — Diamant 224. — Kohlenvorrath der Erde 224. — Analysen frischer und zum Entfärben von Zuckersaft gebrauchter Knochenkohle 226. — Beane's Verfahren zum Wiederbeleben der Knochenkohle 226. — Apparat, in den Kohlenbergwerken die Gegenwart von Kohlenwasserstoffgas zu erkennen 227. — Bildung von Kohlensäure ans Braunkohlen beim Lagern an der Luft 228. — In Cämentkästen enthaltene Gase 230. — Analyse von Gasen auf gewichtsanalytischem Wege 231. — Darstellung und Eigenschaften des Bors 234. — Kreosot-Natron 235. — Reinigung des ätherischen Bittermandelöls von Blausäure 236. — Mich. Pettenkofer's Verfahren zur Bereitung des Bittermandelwassers 237. — Unterscheidung des ätherischen Bittermandelöls vom Nitrobenzol und Erkennung einer Beimengung des letzteren im Bittermandelöl 238. — Ein dem Benzil isomerer Körper 239. — Künstliche Darstellung der Benzoësäure 239. — Benzoleïnsäure 240. — Aetherisches Oel von Myrtus Pimenta 241. — Thymicylsäure 241. — Oleum Bergamottae gegen Krätze 242. — Der Campher ist kein Aldehyd 243. — Terephtalsäure und Camphresinsäure 243. — Bereitnng des Anemonins 244. — Neue Surrogate für Gutta Percha 244. — Entstehnng des Harzes im Innern der Pflanzenzellen 244. — Anhydrid der Abietinsäure 246. — Zersetzungsproducte des Guajacharzes 248. — Zersetznng des Tyrosins durch schmelzendes Kalihydrat und Bildung von Paraoxybenzoësäure 250.

III. Literatur und Kritik 251

General-Rechnung des Apotheker-Vereins in Norddeutschland vom Jahre 1864 257

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVI. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die physiologische Function des Chlors in der Pflanze;

von

Dr. Friedrich Nobbe.

(Separatabdruck aus den „*Landw. Versuchs-Stationen*", Organ für wissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft, Bd. VII. 1865.)

Seitdem ich durch unsere vergleichenden Vegetationsversuche vom Jahre 1863 *) die Ueberzeugung gewonnen, dass der bisher bei den Pflanzenculturen in Wasser übliche Concentrationsgrad, als ein abnorm hoher, den Zellsaft mit Mineralstoffen überlade und ein Haupthinderniss der regelrechten Ausbildung unserer Wasserculturpflanzen sei, indem die Vegetation der letzteren am schönsten verläuft in geräumigen Gefässen und in Wasser, welches die Nährstoffe dem CO^2-Gehalt der Luft entsprechend, in Gewichtsverhältnissen von $^1/_{2000}$ bis $^1/_{1000}$ enthält **), und nachdem es mir an der

*) Nobbe und Siegert, Beiträge zur Pflanzencultur in wässerigen Lösungen. I. Ueber die Concentration der Nährstofflösungen. Landw. Vers.-Stat. Bd. VI. S. 19.

**) In den diosmotischen Wechselwirkungen zwischen dem Zellsaft der chlorophyllhaltigen Vegetationsorgane und den atmosphärischen Gasen ist die Absorption der Kohlensäure der Luft (die Assimilation des Kohlenstoffs), unter übrigens gegebenen Bedingungen, eine Function des Mineralgehalts des

Hand dieser Erfahrung im Sommer 1864 zum ersten Male gelungen war, in der Wassercultur Buchweizenpflanzen zu erziehen, welche die Pflanzen des fruchtbaren Ackerbodens hinter sich zurücklassen, erschien es angezeigt, auf dieser besseren Grundlage die Frage nach der Bedeutung des Chlors für den pflanzlichen Organismus, obgleich wir dieselbe bereits zwei Jahre (1862 und 1863) mit identischen Resultaten experimentell erörtert hatten, zum dritten Male in Angriff zu nehmen und wo möglich einen Schritt weiter zu führen.

Als Versuchspflanze hat wiederum der Buchweizen (*Polygonum Fagopyrum L.*) gedient; auf diese Pflanze sind auch bisher die Folgerungen aus den Versuchsergebnissen beschränkt worden: das Erstere, weil ich eine Reihe von Jahren hindurch diese Gattung als Boden- und Wasserpflanze unter wechselnden äusseren und operativen Verhältnissen und mit alljährlich gesteigertem Erfolge cultivirt und beobachtet habe und die aus dem Verhalten halbwüchsiger oder regelwidrig gebildeter Versuchspflanzen abgeleiteten Folgerungen über die Ernährungsfrage stets die Präsumtion einer ephemeren Gültigkeit für sich haben; das Letztere, weil eine vorschnelle Verallgemeinerung der Folgerungen nur den exacten Fortschritt hemmt, keineswegs aber in der apriorischen Annahme, als würden sich die übrigen Culturpflanzen be-

Zellsaftes; dieser aber ist (in der Wassercultur) in gewissem Grade abhängig von der Concentration der Mineralstofflösung, in welcher die Wurzeln arbeiten. — Es ist nun gewiss beachtenswerth, dass die empirisch gefundene Concentration des flüssigen Wurzelmediums, welche die relativ höchste organische Production begünstigt, zu correspondiren scheint mit dem Gehalt der Atmosphäre an Kohlensäure. Die Schwankungen der letzteren bewegen sich bekanntlich innerhalb etwa $^1/_{2000}$ bis $^1/_{1000}$ Gewichtstheilen der atmosphärischen Luft. Meine demnächst mitzutheilenden Vegetationsversuche von 1865 über die unteren Grenzen einer zweckmässigen Concentration der Nährstofflösung bieten für diese Relation eine neue Bestätigung dar.

züglich des Chlors qualitativ verschieden vom Buchweizen verhalten.

1000 auserlesene Körner des silbergrauen schottischen Buchweizens von durchschnittlich 27,07 Milligrm. Lufttrockengewicht (ohne erhebliche Gewichtsschwankungen) wurden am 1. Mai 1865 zum Aufquellen in destillirtes, mit Salzsäure (für den Chlorversuch mit Salpetersäure) sehr schwach angesäuertes Wasser gelegt. Nach 30 Stunden wurden die Samen (in Abtheilungen von je 100 Stück) in Porcellanschalen zwischen Fliesspapier gebracht, welches unter Glasglocken mässig feucht erhalten wurde. Nach weiteren 48 bis 72 Stunden begann die Keimung. Die Keimlinge wurden, um sie den nachtheiligen Einwirkungen einzelner sich etwa zersetzender Samen zu entziehen, täglich mehrmals ausgelesen, sofort isolirt und in Opodeldocgläschen mit destillirtem Wasser versetzt. Der Samenkörper ruht in diesem ersten Keimungs-Stadium auf Gaze, welche eine kreisförmig durchbrochene Korkscheibe von der Grösse der Gefässmündung überspannt, während das Würzelchen durch die Maschen der Gaze in die Flüssigkeit hinabreicht. Glasglocken mässigen die Verdunstung. Einige Tage später wurden die Pflänzchen, von den federnden Korkscheibchen *) umfasst, in sehr verdünnte Lösungen versetzt und am 9. Juni erfolgte die Einpflanzung in zweilitrige Gefässe mit Lösungen von $^1/_2$ p. M. Concentration. Meine Normallösung bestand wiederum aus der für *Polygonum, Pisum, Vicia, Phaseolus, Hordeum, Zea, Beta* und *Solanum* bewährten Mischung von:

4 Aeq. Chlorkalium,
4 „ salpetersaurem Kalk,
1 „ schwefelsaurer Magnesia,
0,033 Grm. phosphorsaurem Eisenoxyd pr. Liter,
0,133 „ „ Kali pr. Liter **).

*) Vergl. Bd. IV. S, 320 der Landw. Versuchs-Stationen.

**) Diese Gesammtmenge 2 KO, PO^5 wurde in periodischen Gaben verabreicht.

In der ersten Versuchsreihe wurde nun, wie früher, das Chlor gänzlich ausgeschlossen, indem anstatt des Chlorkaliums eine äquivalente Menge salpetersaures Kali zugesetzt wurde; in den drei übrigen Versuchsreihen aber wurde das Chlor an Magnesium (anstatt des 1 Aeq. MgO, SO^3) bez. an Natrium (neben KCl, indem 2 Aeq. KCl durch 2 Aeq. NaCl vertreten waren), bez. an Calcium (durch Vertauschung der Säuren des Kalis und Kalks der Normallösung) gebunden verabreicht *).

Am 5. und 24. Juli sind die Lösungen sämmtlicher Versuchspflanzen erneut, in den Zwischenzeiten ist nur das verdunstete Wasser ersetzt worden.

Der Sommer 1865 ist, wie bekannt, für Vegetationsversuche in seltenem Grade ungünstig gewesen. Nicht minder hat die Nothwendigkeit, diese Versuche in einem wenn auch sehr hellen Zimmer auszuführen, entschiedenen Einfluss auf das Wachsthum geübt, ein Moment, das in der Beurtheilung der „Wasserculturen“ als solcher stets zu berücksichtigen ist. Sind demnach die Vegetations-Ergebnisse dieses Sommers im Allgemeinen den vorjährigen unterlegen, so haben doch unsere Buchweizenpflanzen, auch nach Ausweis der Erntetabellen, relativ weniger gelitten als andere Pflanzengattungen **), z. B. unsere Gersten, denen viele den Angriffen eines parasitischen Pilzes, des *Oidium Tritici Libert* ***), vollständig erlegen sind.

*) Die Darstellung der Lösungen, so wie die späteren Analysen der Ernteproducte sind von Herrn Assistenten Kleckl ausgeführt.

**) Ihr Product übertrifft immerhin das der Pflanzen der früheren Chlorversuche (Bd. IV. 336. — VI. 117). Die beste Pflanze hat 175 reife Früchte.

***) *Torula Tritici Corda*, s. Rabenh. Handb. I. S. 35. Dieser Rostpilz, ursprünglich auf der Quecke (*Trit. rep.*) heimisch, verheert seit 1861, jährlich massenhafter auftretend — ohne Zweifel weil die Sporen im Vegetationszimmer überwintern — die Cerealien der Wassercultur (Mais scheint zu widerstehen),

Der Verlauf des Chlorversuches war den auf zweijährige Beobachtungen begründeten Erwartungen vollkommen entsprechend.

Bis zur Blütheperiode, welche Ende Juni begann, vermochte Niemand an der Farbe, dem Bau und Verhalten die chlorfrei, bez. unter Zufuhr von Chlormagnesium oder Chlornatrium erzogenen Pflanzen von den zahlreichen in der chlorkaliumhaltigen Normallösung wachsenden Individuen zu unterscheiden. Erst dann traten an ersteren wiederum jene so auffallenden Krankheitserscheinungen auf, welche wir bereits zwei Mal beobachtet und beschrieben haben. Die Blätter werden dickfleischig, dunkelgrün, steifhart und brüchig, rollen sich (von der Stammspitze ausgehend) einwärts, ihre Basalfläche verkorkt und sie fallen schon bei leichter Berührung ab. Ihre Oberhaut löst sich partiell vom Parenchym, dessen Zellen gleichfalls mehr oder minder in ihrem Verband gelockert sind, analog dem Fleische reifer Obstfrüchte. Der Stamm wird unförmlich stark (bei einer MgCl-Pflanze $8^1/_2$ Millim.) und zeigt bisweilen wulstige Ringe: Ausbiegungen des Holzkörpers wegen gehemmter Streckung. Die Stammspitze stirbt bald ab und die aus den untern Blattachseln hervorbrechenden Ersatzsprossen bleiben rudimentair. Selbst die Blattstiele sind bis zu $3^1/_2$ Millim. stark und äusserst spröde; ihre Epidermis, so wie die des Stammes und der abnorm dickstriemigen Blattadern platzen bisweilen in zahlreichen Längsstreifen auf; diese Blössen verkorken. Mit dem Längswachsthum wird die Wasserverdunstung sistirt; die Pflanze schreitet dem Lebensabschluss beschleunigt entgegen, ohne ihre Reproduction gesichert zu haben.

Fassen wir alle diese morphologischen Abnormitäten zusammen, so haben wir in ihnen nichts weniger als das Phänomen einer Verhungerung; schon die Massenbildung

---

so dass deren fernere Erziehung in diesem Zimmer für einige Jahre unthunlich erscheint.

weist diese Auffassung ab; im Hungerzustande ist die ganze Pflanze dürftig, sie bleibt aber Monate lang am Leben, vegetirt unendlich zögernd fort und strebt der Fruchtbildung mühsam entgegen, während die unteren Blätter eins nach dem andern in strenger Altersfolge erschöpft werden, verbleichen und absterben. Die obigen Symptome sind vielmehr solche einer acuten Erkrankung in Folge einseitiger falscher Ernährung. Unwillkürlich findet man sich — mit allem Vorbehalt sei es ausgesprochen — an die Knochenbrüchigkeit von Thieren durch mangelhafte Phosphorsäurezufuhr erinnert. Nie haben wir gleiche Erscheinungen an Feldbuchweizen beobachtet, wohl aber Andeutungen einzelner derselben, und zwar an Boden- und Wasserpflanzen, wenn auch sehr selten, und haben daher schon früher die Vermuthung geäussert, dass diese Symptome dem Chlormangel der Nahrung constant, doch nicht ausschliesslich eigen seien; es mag andere Ursachen und pathologische Zustände innerhalb der Pflanzen geben, welche äusserlich als ähnliche Krankheitsformen hervortreten. Wenn aber unter hundert und mehr gleich behandelten Pflanzen gerade die einer bestimmten Einwirkung unterworfenen Jahr für Jahr ein identisches Verhalten zeigen, ist man folgerecht genöthigt, jene Einwirkung als Ursache dieses Verhaltens anzusprechen.

Am intensivsten leiden die Pflanzen der chlorfreien und chlormagnesiumhaltigen (SO^3-freien) Lösungen. Letztere haben nicht eine Frucht gezeitigt, während sie 1863 ein paar Nüsschen gereift hatten; vereinzelte Fruchtschalen, welche sich anfangs entfalteten, sind sehr bald ohne Endospermbildung eingetrocknet. Auch die drei chlorfrei erzogenen Pflanzen sind wiederum bis auf eine, welche zwei kleine Früchte zur Reife gebracht hat, fruchtlos gestorben. Es hat jedoch dieser schwache Fruchtbildungsversuch um so weniger Gewicht, als die nachträgliche Prüfung der betreffenden Lösung eine sehr schwache Trübung auf Silbersalz ergeben hat.

Eine umfänglichere Lösung mehrerer Salze vollkommen chlorfrei zu erhalten, bietet einige Schwierigkeit, da schon die Massendarstellung destillirten Wassers, das nicht Spuren von Chlor enthielte, besonders günstige Umstände voraussetzt. Mit wie geringem Zuschuss aber zu den im Samen enthaltenen Mineralstoffen ein Gewächs die Fortexistenz der Gattung sicher zu stellen vermag, hat unsere Buchweizenpflanze von 1863 dargethan, welche in früher Jugend nur 4 bis 5 Tage in einer chlorkaliumhaltigen 1 p. M.-Lösung gestanden und mit dem so gesammelten Nährstoffvorrath in destillirtes Wasser versetzt, ausser sechs vertrockneten eine reife Frucht erzeugte *). Chlorcalcium hat sich bezüglich der organischen Production nicht in gleichem Grade dem Chlorkalium äquivalent erwiesen, wie in den Versuchen des Jahres 1862; doch waren die Pflanzen mehr im Allgemeinen dürftig, mit rothbraun gefleckten Blättern und spärlichem Wurzelsystem, welches von Pilzfäden theilweise schleimig überzogen war, als krank; nur zwei von den vier Pflanzen dieser Reihe zeigten Spuren der Einrollung an den obern Blättern der Hauptachse und einzelner Seitensprossen, eine der Pflanzen war sehr schön gebildet, mit 14 reifen Früchten und gesunden Wurzeln. In der Lösung, welche 2 Aeq. Chlornatrium neben Chlorkalium enthielt, tritt eine mangelhafte Wirkung weniger in der Massenbildung, als im Verhalten hervor. Drei von den Pflanzen erscheinen mehr oder minder erkrankt mit je einer reifen Frucht, die vierte gesund mit 21 Früchten.

Zur Ernte wurde geschritten am 17. August, nachdem die Pflanzen der chlorfreien und chlormagnesiumhaltigen Lösungen völlig abgestorben waren. Die der chlorkaliumhaltigen Lösung — aus welcher fünf Individuen verschiedener Grösse analysirt wurden — waren noch mit frischen Blüthen versehen, auch die Blätter noch frisch und lebensthätig. Dasselbe gilt von den chlor-

*) Landw. Vers.-Stat. Bd. VI. S. 130.

natriumhaltigen Lösungen und in noch höherem Grade von der zur Vergleichung dienenden Bodenpflanze, welche einer gedüngten und am 9. Mai besäeten Parcelle des Versuchsgartens (schwerer Thonboden) entnommen war. Die zur Analyse ausgewählte Bodenpflanze war ein sehr kräftiges Exemplar, weit über Mittel, doch stand sie zur Erntezeit noch in voller Blüthe, und da die ungereiften Samen mit den Blüthen und Stammorganen zusammengeworfen sind; führt die Tabelle nur 15 „reife Früchte“ auf. Eine geeignete Charakteristik der Fruchtbildung unserer diesjährigen Gartenbuchweizen bietet die später (Ende August) erfolgte vollständige Auszählung von 15 fruchtreifen Individuen des Bodenbuchweizens, welche im Durchschnitt 23 Blüthentrauben und 80 reife Früchte pro Pflanze (Maximum 38 Trauben mit 204 Früchten) ergab. Die noch speciellere Analyse einer Bodenpflanze von 7½ Dm. Länge und 4½ Mm. Stärke mit 10 Internodien und 4 blühenden Zweigen von bez. 9,12, 31 und 25 Cm. Länge ergab (2. August) 37 Blüthentrauben, deren jede im Durchschnitt 42 Einzelblüthen (Maximum 90) führte, darunter jedoch i. M. 14 ganz und 12 halb vertrocknete und 14 noch im Knospenzustande befindliche Blüthen. Nur je 1 bis 3 Blüthen waren frisch geöffnet; ausser in Summa 4 guten Früchten trug die Pflanze 1 bis 3 zweifelhafte Früchte.

Tab. I. Morphologische Analyse der Buchweizenpflanzen.

Charakter des Wurzelmediums	Zahl der analysirten Pflanzen	Höhe der Pflanze Cm.	Zahl der Internodien	Zahl der Zweige	Grösstes Blatt Länge Cm	Grösstes Blatt Breite Cm.	Stammdicke Mm.	Reife Früchte
Boden . .	1	65	10	4	6,7	7	10	15
K Cl 1 . .	1	98	10	4	11	10	7	78
„ 2 . .	1	111	11	4	8,5	9	7	62
„ 3 . .	1	100	12	2	8,5	8	6	58
„ 4 . .	1	98	11	2	8,5	8,2	6	48
„ 5 . .	1	91	8	4	7,5	7,3	5	40
Ca Cl . . .	4	64	10	3	6,9	6,7	5,5	7
Na Cl . . .	4	71	11	2	7,9	6,7	6	6
Mg Cl . . .	1	60	10	1 *)	6,0	5	5	—
Ohne Cl	3	62	8	2 *)	6,5	6,9	6	0,66

*) ½ bis 2 Cm. lang, todt.

Tab. II. Chemische Analyse der Buchweizenpflanzen.

Charakter des Wurzel-mediums	Durchschn. Trockensubstanz einer Pflanze: Stamm, Blätter etc. Grm.	Früchte Grm.	Wurzeln Grm.	Summa Grm.	Multipl. eines enthülsten Samens †)	Asche: Stamm, Blätter etc. Grm.	Früchte Grm.	Wurzeln Grm.	Summa Grm.
Boden . .	4,318	0,317	0,828	6,233	328	0,551	0,0085	0,2775	0,837
K Cl 1 . . .	4,116	1,795	0,666	6,577	346	0,8465	0,0575	0,157	1,061
„ 2 . . .	2,548	1,531	0,523	4,602	242	0,5345	0,047	0,1235	0,705
„ (3–5)	1,368	0,869	0,306	2,543	134	0,286	0,024	0,057	0,367
Ca Cl . . .	1,436	0.092	0,176	1,704	89	0,297	0,003	0,028	0,327
Na Cl . . .	1,477	0,228	0,383	2,088	109	0,289	0,007	0,029	0,339
Mg Cl . . .	0,911	—	0,207	1,118	59	0,177	—	0,022	0,199
Ohne Cl	0,964	0,026	0,157	1,147	60	0,193	0,0015	0,027	0,221

†) 100 enthülste Buchweizensamen wogen bei 110° getrocknet 1,9015 Grm., mit 0,0285 Grm. Asche; die Hülsen: 0,483 Grm. mit 0,016 Grm. Asche.

Nachdem durch vorstehende Ergebnisse die früher gewonnene Thatsache aufs Neue bestätigt war: dass im bioplastischen Process der Buchweizenpflanze (ohne Zweifel sämmtlicher Culturgewächse) dem Chlor eine eigenthümliche, auf die Fruchtausbildung gerichtete und durch Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Kohlensäure nicht vertretbare Function obliegt *), welche es jedoch nur zu erfüllen vermag, wenn es in der Form von Chlorkalium, vielleicht auch von Chlorcalcium, in den Pflanzenkörper eintritt **), erschien die Aufgabe um so

*) Dieselben auf die Chlorfrage gerichteten Versuche sind im Sommer 1865 auch zu Liebwerd durch Herrn Prof. Leydhecker unter Mitwirkung des Herrn Prof. Dr. v. Gohren ausgeführt worden und haben, wie ich mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt, zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt. Das Referat über diese Versuche wird demnächst in den „Landw. V.-St." mitgetheilt werden.

**) Dass das Chlorkalium als solches in die Pflanzen eintritt, beweisen die Efflorescenzen desselben aus den in concentrirteren Lösungen wachsenden Pflanzen (1863); woraus indess selbstverständlich nicht gefolgert werden kann, dass das Haloid in seiner Integrität physiologisch wirksam werde. In dem Folgenden wird stets von Wirkungen des „Chlors" gere-

anziehender, der an sich unbekannten Natur dieser Function einen Schritt näher zu rücken und habe ich in dieser Richtung, wie ich glaube, einige fruchtbare Angriffspuncte gewonnen.

Ich habe mit Siegert bereits früher *) darauf hingewiesen, dass das Kalium und in gewissem Grade das Calcium gerade diejenigen basischen Elemente sind, welche der Organismus unserer Culturpflanzen, dem Natrium und Magnesium gegenüber, vorzugsweise und in grösserer Menge consumirt. Wie dunkel auch die Rolle sei, welche diese beiden Körper beim Zustandekommen gewisser organischen Bildungsprocesse unzweifelhaft spielen, so scheint doch als festgestellt zu betrachten, dass dieselben dabei aus den chemischen Verbindungen, in welchen sie in die Pflanze eintraten, ausscheiden, wodurch im gegebenen Falle das nascirende Chlor zur Wirksamkeit gelangt.

Es war nun von vornherein räthselhaft erschienen, dass in den Samen des *Polygonum Fagopyrum* das Chlor nur sehr schwach vertreten ist. Genau erwogen konnte indess dieser Umstand nicht stören, da die Früchte nur das Wanderziel und Aufspeicherungslocal, nicht den Bildungsheerd der transitorischen organischen Stoffe darstellen. Wir glaubten den Schlüssel für diesen scheinbaren Widerspruch einfach darin zu finden, dass die

---

det, ohne dass dadurch präjudicirt werden solle, ob das Element als solches oder an andere Körper gebunden (Salzsäure? eine complexere Verbindung?) jene Wirkungen ausübe. Wiewohl A. v. Humboldt schon 1793 festgestellt hat, dass das Chlor (die „oxygenirte Salzsäure") die Keimung der Erbse, Bohne und Kresse mächtiger anrege, als die Salzsäure (Aphor. aus der chem. Physiologie der Pflanzen. A. d. Latein. übers. v. Gotth. Fischer 1794, S. 61 ff.), so verbietet doch der vielfach gegensätzliche Charakter der Keimungs- und Vegetations-Phänomene eine unmittelbare Uebertragung dieses Befundes auf die selbstthätig assimilirende Pflanze.

*) „Landw. Vers.-Stat." Bd. VI. S. 119.

Assimilation der Blattorgane von einer Mitwirkung des in keinem Ackerboden und wohl auch in keiner Pflanze fehlenden Chlors beeinflusst werde. Diese Anschauung hat indess in diesem Sommer, zunächst für das Stärkemehl, welches in der Buchweizenpflanze die Hauptform der sticktofffreien Reservestoffe darstellt, eine wesentliche Correction erfahren.

Die gesunde blühende Buchweizenpflanze führt, wie bekannt, in gewissen Gewebspartien ihrer Blätter, der Blatt- und Blüthenstiele, des Stammes und der Wurzeln beträchtliche Mengen freier Stärkekörner in der dem Buchweizen charakteristischen kugeligen Form. Besonders schöne und grosse Körner führen der „Stärkering“ und die jungen Holzzellen des Stammes, während die Blätter weit kleinere und im Zustande einer von aussen nach innen vorschreitenden Auflösung begriffene Körnchen zu enthalten pflegen. Es sind dies die in Wanderung zu den Samenorganen begriffenen Ueberschüsse der Production über den momentanen Bedarf. Die junge (ausgekeimte) Pflanzé enthält constant nur in den Schliesszellen der Spaltöffnungen je 4 bis 12 Stärkekörner, ausserhalb derselben wenig, und auch die fruchtreife Pflanze zeigt eine bedeutende Abnahme der nie ganz verschwindenden Stärke in den leitenden Geweben. In der Jugend beginnt der Bedarf an Zellstoff für die Neubildung und Ausdehnung der Stammglieder und Blätter eine rasche Metamorphose und Verzehrung der Stärke; erst wenn die Flächenausdehnung und damit die Assimilationsgrösse der Pflanze ihr Maximum erreicht haben, während der morphologische Gestaltungstrieb nachlässt, wird ein erhebliches Plus an Bildungsmaterial erzeugt. Im Fortschritt der Fruchtausbildung einjähriger und zugleich der überwinternden Organe ausdauernder Gewächse wird aber dieser Ueberschuss den Vegetationsorganen continuirlich entzogen; es nimmt daher die Zahl der Stärkekörner im Stamme in dem Masse, als die Func-

tionsfähigkeit der alternden Blätter erlischt *), allmälig wieder ab.

Die bezüglich des Chlors darbenden Pflanzen sind nun um die Blüthezeit und nach derselben keineswegs, wie wir nach Obigem erwarten mussten, arm an Stärkemehl; sie enthalten im Gegentheil in den Stärke führenden Zellgeweben ausserordentliche und weit grössere Mengen dieses Kohlehydrats, als gesunde Individuen. Die Parenchymzellen jener verkrümmten dickfleischigen Blätter sind so strozend vollgepfropft mit Stärkekörner in den Formen jedweder Auflösungsstufe, dass sie aus den durchschnittenen Zellen hervorquellend, zu Hunderten in der Reactionsflüssigkeit neben dem Untersuchungsobject schwimmen, während die Blätter gleichaltriger, d. h. nahezu fruchtreifer gesunder Pflanzen, ausserhalb der chlorophyllhaltigen Zellen **) weit geringere Mengen derselben führen, und bei ihnen oftmals nur in den Spaltöffnungszellen freie Stärkekörner nachzuweisen sind. Es lässt sich dieser pathologische Stärkereichthum schon mit blossem Auge an dem noch chlorophyllhaltigen mikrochemischen Präparate (Jodstärke) erkennen; dasselbe erscheint bei durchfallendem Lichte schwarzblau. Bestreicht man ferner die Lamina eines Blattes einer chlordarbenden Buchweizenpflanze, nachdem die Epidermis stellenweise entfernt worden, mit Jodglycerin, so färbt sich die entblösste Stelle, ähnlich der Schnittfläche einer Kartoffelknolle, sofort tiefblau. An gesunden Pflanzen nimmt die bestrichene Fläche unter gleichen Umständen nur eine gelbliche Färbung an.

Ich nehme hiernach keinen Anstand, jene erstickende Ueberfülle von Stärkemehl in den chlorkranken

*) In vergilbten Blättern ist die Stärke auch aus den Spaltöffnungszellen verschwunden.

**) Die Entstehung der Stärke in den Chlorophyllkörnern selbst ist bereits durch Mohr, Nägeli u. A. nachgewiesen und durch die bekannten schönen Beobachtungen von Julius Sachs dem Experiment zugänglich gemacht. S. Bot. Zeitg. 1862. No. 44. — 1864. No. 38. — „Landw. V.-St." V. 73.

Pflanzen als ein anderweites und wesentliches Krankheitssymptom den schon genannten anzureihen.

Auf Grund vorstehender Beobachtungen lässt sich nun die Bedeutung des Chlors für die Lebensthätigkeit der Pflanze in einen präciseren Ausdruck fassen. Es ist jedenfalls gewiss, dass die Assimilation der Kohlensäure durch die Blätter, der Vorgang der Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern durch das Chlor nicht beeinflusst wird, die Wirkung desselben mithin in einer andern Richtung zu suchen ist; und zwar deuten alle Erscheinungen darauf hin, dass das Chlor an der Hinbeförderung dieses Reservestoffs zu den Früchten Antheil habe. Beim Ausschluss des Chlors häuft sich daher das Stärkemehl in den Blättern, Blattstielen und Stammgliedern an und unterliegt dort einer abnorm gesteigerten Metamorphose in die Endproducte des pflanzlichen Stoffwechsels: Cellulose, Lignin, besonders aber Korkstoff, wodurch jene Organe in der beschriebenen Weise degeneriren. In der That ist späterhin die Menge der Stärke in der Stammachse und den Blattstielen der leidenden Pflanzen, so weit sich hier quantitativ urtheilen lässt, geringer geworden, wozu ohne Zweifel beiträgt, dass die Blätter durch Korkbildung an ihrer Stielbasis und durch Abnahme der Wasserzufuhr allmälig aufhören zu assimiliren.

Die Ursache solcher Schwerbeweglichkeit der Stärke in Folge Chlormangels kann eine zweifache sein. Die Verbreitung der organischen Stoffe innerhalb der leitenden Gewebe des Pflanzenkörpers wird geregelt durch die Zugkraft der lebhaftest vegetirenden Organe. Nach der Befruchtung sind daher die Keimanlagen der Fruchtorgane in den monokarpischen Gewächsen das vorherrschende Wanderziel der Assimilationsproducte. Erschlafft die Energie dieser plastischen Gewebe durch Verkümmerung oder wird sie gänzlich aufgehoben durch Absterben der Früchte, so entfällt der Zug, welcher die Stromrichtung der Reservestoffe bestimmte; in Stockung gerathen, werden diese zunächst die vorhandenen Reserve-

knospen zur Entfaltung drängen oder, ist dies gehindert, regelwidrige Bahnen einschlagen und zu Missgestaltungen Anlass geben, wie die chlorkranken Pflanzen sie zeigen. Andererseits könnte aber auch das Chlor einen directen Antheil an der Verflüssigung oder Verbreitung des Stärkemehls haben, sei es durch Förderung der bekannten Wirkung gelöster Proteinverbindungen, sei es in anderer Weise, so dass die Nichtentwickelung der Blüthen lediglich als Folgeerscheinung aufzufassen wäre.

Zur Erörterung dieser Alternative: ob das Fehlschlagen der Früchte oder die Stockung der Reservestoffe das Primitive der durch Vorenthaltung des Chlors erzeugten Krankheitszustände sei, habe ich mehrere Versuche ausgeführt. Der Mittheilung derselben dürfte eine kurze allgemeine Betrachtung der Fortpflanzung des *Polygonum Fagopyrum*, wie der Verlauf des Versuchs sie nahe legte, vorauszuschicken sein.

Es ist bekannt, dass auf dem Felde die Buchweizenernte wegen mangelhafter Samenbildung bisweilen gänzlich missräth. Von den zahlreichen Blüthen (30 bis 100 u. m.), welche jede der zahlreichen Blüthentrauben zu enthalten pflegt, gelangen überhaupt selten mehr als 12, im Durchschnitt etwa 3 bis 6 (also kaum 10 Proc.) zur Fruchtreife. Die Verkümmerung einer Buchweizenblüthe kann unangesehen äusserer Einwirkungen der Witterung, Ernährung etc. direct verursacht werden durch Umstände verschiedener Art: durch Fehler des Staubbeutels — mangelhafte Ausbildung des Pollinariums oder der Pollenkörner selbst —, oder durch Fehler in der Bildung des Fruchtknotens, sei es, dass die Beschaffenheit der Stempelmündung das Eindringen des Pollens erschwert, oder eine mangelhafte Samenanlage die Befruchtung neutralisirt. Manche Buchweizenblüthe geht einfach deshalb ohne Fruchtansatz zu Grunde, weil der Fruchtknoten in seiner ersten Anlage verkümmert, die Blüthe also männlich geworden ist. Letztere Erscheinung tritt an einzelnen Pflanzen in fast allen Blüthen auf, ohne dass ein

Grund dafür aus der Gesammtbildung oder dem sonstigen Verhalten der Pflanze ersichtlich ist. (Dass die chlorfreien Pflanzen nicht aus ähnlichen Ursachen fruchtlos geblieben, davon habe ich mich hinlänglich überzeugt.) Im Allgemeinen ist jedoch der Blüthenbau des *Polygonum Fagopyrum* der Selbstbefruchtung so günstig wie möglich. Das dreitheilige Pistill ist umgeben von 8 Staubblättern, welche in zwei Kreisen angeordnet sind. Der innere Kreis besteht aus drei, der äussere aus fünf mit den fünf Perigonzipfeln alternirenden Staubblättern. Die fünf äussern Staubfäden wenden ihre Staubbeutel nach innen, die drei innern nach aussen, woraus folgt, dass in der aufgerichteten Blüthe (vorausgesetzt, die Staubfäden sind länger als die Stempel) die herabfallenden Pollenkörner auf die dreiköpfigen Narben des Fruchtknotens um so sicherer auftreffen müssen, als die letzteren nach aussen geneigt sind und in den Zwischenraum der beiden über ihnen gleichsam zusammenschlagenden Staubblattkreise fallen. Das Grössenverhältniss zwischen Stempeln und Staubfäden ist in der Buchweizenblüthe sehr inconstant, indem die Länge des Stempels (Staubweges) zwischen $^1/_2$ und 2 Mm. schwankt und auch die Staubfäden von sehr ungleichen Dimensionen sind, Differenzen, welche schon in der noch unaufgeschlossenen Knospe sichtbar sind und, wie die vollständige Verkümmerung des Fruchtknotens, einzelnen Pflanzen eigenthümlich zu sein scheinen. Unter 290 hierauf untersuchten Blüthen verschiedener Bodenbuchweizen war in 173 der Stempel länger, als die Staubfäden, in 115 kürzer und in 2 fehlte der Fruchtknoten. Unter 114 Blüthen von Wasserbuchweizen wurden in 45 die Staubgefässe von den Stempeln überragt, 67 Blüthen zeigten ein umgekehrtes Verhältniss, 2 waren ohne Fruchtknoten.

Zur Blüthezeit des Wasserbuchweizens überzeugt man sich schon mit Hülfe der Loupe, dass die Antheren auch der chlorfreien Pflanzen aufgeplatzt und mit Pollenkörnern dicht besetzt sind. Genaue mikrometrische Bestim-

mungen haben mir ergeben, dass diese Pollenkörner in der Grösse denen des gesunden Boden- und Wasserbuchweizens nicht nachstehen, wie denn auch in ihrer Form, Farbe und Oberflächenbeschaffenheit irgend eine Abnormität nicht vorhanden ist. Hiernach dürften die männlichen Befruchtungsorgane für das Fehlschlagen der Blüthen nicht in Anspruch zu nehmen sein, zumal die Uebertragung des Blüthenstaubs auf die Stempelmündung in 8 goldgelben, Insekten anlockenden Honigdrüsen auf dem Grunde der Blüthe eine wirksame Beihülfe findet.

Aber auch an dem papillösen Gewebe des Stempels, so wie an der kopfförmigen Bildung der „Narben“ ist in den Blüthen der chlorfreien Pflanzen ein qualitativer Unterschied nicht nachweisbar gewesen. In vielen fruchtlos vertrockneten Blüthen sind nicht nur die Stempel ihrer ganzen Länge nach mit Pollenkörnern besetzt, sondern auch die Narbe selbst hat nachweislich jene normale Klebrigkeit besessen, vermöge welcher sie die auftreffenden Pollenkörner festhält und dem leitenden Gewebe zuführt. Denn auf fast allen Narben der vertrockneten Blüthen haftet Pollenstaub; auf einer derselben wurden 17 Pollenkörner gezählt; dennoch war die Blüthe vertrocknet. Es lässt sich demnach auch aus der Narbenbeschaffenheit und somit überhaupt aus dem äussern Bau der Befruchtungswerkzeuge das gänzliche Fehlschlagen der Früchte an den chlorfreien Pflanzen nicht herleiten; und da auch die Witterungszufälle unmöglich als Hinderniss der Befruchtung gelten können, insofern die Blütheperiode des Buchweizens durch successives Aufbrechen neuer Knospen einen so langen Zeitraum wie kaum eine andere Culturpflanze umfasst: — so bleibt wohl nur die Annahme abnormer innerer Zustände in der Pflanze in Folge fehlerhafter Ernährung zur Erklärung dieser Erscheinung übrig.

Die oben erwähnten Versuche, welche zu ermitteln bestimmt waren, ob die Blüthenverdorrung oder die Stockung der Reservestoffe die primitive Wirkung des

Chlormangels im Zellsafte seien, nahmen die Frage zum Ausgangspunct, welchen Einfluss die Elimination der Blätter und welchen die der Blüthen auf die nachfolgende Entwickelung der Pflanze habe. Sie sind theils im Vegetationszimmer mit Wasserbuchweizen, theils im Stationsgarten mit Bodenbuchweizen ausgeführt worden.

Versuch 1. Am 17. Juni 1865 wurde eine blühende, etwas zarte und unverzweigte Wasserpflanze von 32 Cm. Höhe, welche in gleicher Position mit vielen andern am Fenster stand, ihrer sämmtlichen Blätter bis auf das höchste noch unentfaltete Blättchen beraubt. Nach wenigen Tagen war die Wurzel gänzlich abgestorben, die Blüthen, mit Einschluss von drei bereits halb erwachsen gewesenen Nüsschen, verdorrt, das höchste (belassene) Blättchen erbleicht. Die Pflanze hat sich nach der Entlaubung gar nicht weiter entwickelt und wurde nach drei Wochen als todt entfernt.

Versuch 2. Am 20. Juni wurde eine andere kräftigere Pflanze von 52 Cm. Höhe wie vorige behandelt. Bei dieser entwickelte sich in der tiefsten Blattachsel ein kleiner Spross; die ihres Blattes beraubten Fruchtzweige verdorrten; die beiden höchsten Blüthenzweige, deren Blättchen verschont worden und grün blieben, trugen am 8. Juli noch frische Blüthen. Am 22. Juli sind sämmtliche Wurzeln gelbbräunlich und schlaff, neue haben sich auch hier bis zum Ende der Vegetation kaum gebildet. Dennoch ist in der Achsel des dritten Blattes ein weiterer Spross von 2 Dm. Länge entstanden, der bereits Blüthenknospen trägt; auch hat die Hauptachse sich etwas gestreckt und zwei neue Blätter erzeugt, die Blüthen aber sind bis auf je ein gesundes grünreifes Nüsschen in zweien Trauben gänzlich verdorrt. Am 2ten September ist die Hauptachse bis zum dritten Internodium herab (in dessen Blattachsel oben erwähnter Spross) abgestorben *), die Früchtchen nothreif. Der Spross im

*) So sterben verpflanzte Weiden oberhalb der höchsten aufbrechenden Knospe ab.

ersten Blattwinkel ist 1 Dm. lang, sehr zart (1 Mm.), hat 5 dürftige Internodien, zwei kleine Blüthentrauben (im 3. und 4. Blattwinkel), deren erste ein grünes Nüsschen führt. Der Spross in der 3. Blattachsel der Hauptachse ist dagegen 6 Dm. lang, sehr dünn ($1\frac{1}{2}$ Mm.), mit 12 Internodien und kleinen, zum Theil fast rudimentairen Blättern, deren obere, vom fünften beginnend, je einen kleinen Blüthenspross tragen. Diese Blüthensprossen nehmen nach der Spitze der Pflanze an Grösse, Kraft und Blüthenzahl zu, so dass die drei ersten fruchtlos verblüht sind, die folgenden drei je eine und die beiden höchsten nebst der Schlussscyme je drei Früchtchen tragen. Doch ist hiermit die Triebkraft der entlaubten Pflanze nicht erschöpft. Derselbe Spross in der dritten Achsel hat in seiner zweittiefsten Blattachsel eine Achse dritter Ordnung erzeugt, welche gleichfalls die abgestorbene Hauptachse überragt, 6 Dm. lang und 2 Mm. dick ist, aus 11 Gliedern besteht und in den Achseln ihrer mittleren und oberen Blätter kleine Blüthensprossen mit in Summa 12 dürftigen Nüsschen trägt. Das gesammte Nachproduct der entlaubten Pflanze ist übrigens kümmerlich; die zum Theil rudimentairen Ersatzblätter (grösstes 5 Cm. lang, 4 Cm. breit) sind schmal pfeilförmig, während kräftige Buchweizenblätter sich der Herzform annähern.

Versuch 3. Im Garten der Versuchs-Station wurden am 18. Juli auf einer in diesem Jahre reichblühenden Buchweizenparcelle von drei Pflanzen sämmtliche Blätter abgeschnitten. Pflanze No. 1. war 90 Cm. hoch, besass 4 Zweige von bez. 10, 45, 45, 33 Cm. Länge und unter zahlreichen Blüthen 5 gesunde Fruchtansätze. Grösstes Blatt 6,5 Cm. breit, 6 Cm. lang. — No. 2. ist 83 Cm. hoch, mit 2 Sprossen von 17 und 45 Cm. Länge und etwa 10 versprechenden Nüsschen. — No. 3. ist 75 Cm. hoch und besitzt drei Zweige von bez. 32, 43 und 49 Cm. Länge und 6 Nüsschen. — Am 28. Juli haben alle drei wiederum kleine Blattsprossen gebildet; diese werden, wie auch später entstehende, entfernt. Die Pflan-

zen werden allmälig etwas bleich, die Blüthen verdorren, nur vereinzelte neue Fruchtansätze entstehen. Am 30sten August geerntet, enthält No. 1. 33, No. 2. 21, No. 3. 22 zum Theil noch nicht gereifte Nüsschen, deren Gewicht, nachdem sie lufttrocken geworden, 0,509 Grm., 0,325 Grm., 0,412 Grm. beträgt, so dass ein Same durchschnittlich 16, 15, 19 Mgrm. wiegt. In Erwägung, dass ein Korn des Saatguts im Mittel 27 Mgrm. gewogen, liegt die Entartung auf der Hand (zumal das Deficit wesentlich dem Endosperm zur Last fällt), wie denn die gesammte Samenernte als das Product des zur Blüthezeit im Stamm vorhandenen und durch dessen doch auch thätige grüne Oberfläche später noch erarbeiteten Materials, so weit letzteres nicht als Baustoff für die erwähnten kleinen Ersatzsprossen in Beschlag genommen worden, annähernd zu schätzen ist.

Versuch 4. Auf derselben Parcelle wurden am 18. Juli dreien Pflanzen sämmtliche Blüthentrauben, deren einige bereits ein paar unreife Fruchtansätze enthielten, abgeschnitten. Nach 4 bis 5 Wochen sind die Blätter dieser Pflanzen oberseits auffallend dunkelgrün, von pergamentartiger Härte und abnormer Dicke, einzelne obere sehr wenig am Rande eingerollt. In den untern Blattachseln hervorbrechende kleine Ersatzsprossen werden von Zeit zu Zeit entfernt. Am 25. August wird eine dieser Pflanzen geerntet. Ihr Ansehen ist frisch und gesund. Zugleich entnahm man zur Vergleichung eine gesunde fruchttragende Pflanze und eine dritte, deren Blüthen ohne erkennbare Ursache vertrocknet waren. Die Prüfung auf Stärkemehl ergab in dem Blatt-Parenchym der ihrer Blüthen beraubten, so wie der spontan unfruchtbar gebliebenen Pflanze eine grosse Fülle, in der gesunden dagegen ausserhalb der Spaltöffnungszellen nur die gewöhnliche geringe Menge freier Stärkekörner.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich demnach, dass die Entlaubung der Buchweizenpflanze — wie die der Knollen- und Wurzelgewächse — die Ausbildung der-

jenigen Organe beeinträchtigt, welche das Nahrungsdepôt bilden für die nachfolgende Generation; dass ferner die Entfernung der Fruchtanlagen, unter Behinderung ihrer Neubildung, eine Stockung und Aufhäufung der für deren Ausbildung bestimmten Stoffe in den producirenden und zuleitenden Geweben im Gefolge hat.

Die chlorfrei vegetirenden Pflanzen bieten analoge Erscheinungen dar; die Blüthen verdorren, als wären die Blätter entfernt; die Blätter und Stammgewebe häufen Stärkemehl massenhaft in sich auf. Ein wesentlicher Umstand aber charakterisirt die aus Chlormangel leidenden Pflanzen. Sie entbehren der verjüngenden Sprosskraft. Jede gesunde Pflanze reagirt auf äussere Verstümmelungen durch die beharrlichsten Anstrengungen, die verlorenen Organe zu ersetzen. Wir sahen in den „Vegetationsversuchen zur Morphologie und Physiologie der Knollengewächse“ (Bd. VI. S. 449 ff. der Landw. Vers.-Stat.) eine Kartoffelpflanze das unablässige Abschneiden ihres Krautes durch die Erzeugung von in Summa 253 Laubsprossen beantworten. Die chlorkranken Pflanzen bilden keine Ersatzsprossen; sie gehen einfach zu Grunde, indem sie von oben herein unter bestimmten Symptomen absterben. Dies Verhalten ist, glaube ich, entscheidend. Es zeigt, dass in der Pflanze, deren Zellsaft des Chlors in wirksamer Form ermangelt, eine Degeneration der Zellgewebe eintritt, welche ihren Culminationspunct zur Zeit der Blüthenbildung erreicht und nicht nur die Ernährung und Ausbildung der Fruchtanlagen hindert, sondern die ganze Pflanze einem vorzeitigen Lebensabschluss entgegenführt.

Es ist mithin eine Thatsache übereinstimmender dreijähriger Versuche, dass das Chlor, als wesentlich betheiligt an den organisatorischen Processen in der Buchweizenpflanze, für diese — und mit grosser Wahrscheinlichkeit auch für die übrigen Culturgewächse, wenn auch vielleicht in andern Verbindungsformen und Mengen —

ein nothwendiger Factor des vegetativen Lebens und somit den pflanzlichen „Nährstoffen" beizuzählen ist.

Chemnitz, im September 1865.

Ein Beitrag zur Kenntniss über die Stoffmetamorphose der Früchte während ihrer Entwickelung zur Reife;

von

Dr. A. Beyer in Tharand *).

Wenn ich es unternommen habe, einen Gegenstand zu bearbeiten, an dessen Aufklärung die tüchtigsten Männer der Wissenschaft schon gearbeitet haben und der dessenungeachtet noch so viele dunkle Puncte darbietet, so ist es eben das Interessante der Aufgabe, welches in mir den Wunsch rege gemacht hat, durch eine längere Reihe von Untersuchungen etwas zur Erhellung der Frage beizutragen.

Die Schwierigkeiten dieser Aufgabe habe ich durchaus nicht verkannt, und wenn deshalb die Resultate der nachstehenden Untersuchungsreihe, so wie der später noch nachfolgenden, öfters negativ erscheinen sollten, so ist dadurch schon hinreichend Grund zur Nachsicht vorhanden, die ich gern bei Beurtheilung meiner Arbeit voraussetzen möchte.

In dem Studium der Producte während des Stoffumsatzes der reifenden Früchte habe ich mich in dieser Arbeit nur auf die festen Stoffe beschränkt, und ferner nur diejenigen einer quantitativen Bestimmung unterworfen, bei denen die analytische Methode eine möglichst grosse Genauigkeit zulässt.

Die gasförmigen Producte sind, wie frühere und neuere Untersuchungen lehren, während des Wachsthums

*) Vom Herrn Verfasser als Separatabdruck aus dem Organ für landw. Versuchs-Stationen eingesandt. D. Red.

der Früchte anderer Art, als nach der vollständigen Entwickelung und Reife derselben.

Nach den Untersuchungen von Berard, de Saussure, Couverchel und Fremy findet bei den grünen Früchten, wie in den Blättern der Pflanze, eine Zersetzung der Kohlensäure der atmosphärischen Luft und Ausscheidung von Sauerstoff statt, welche gegen die Periode des Reifens abnimmt, dann ganz aufhört und bei den vollständig reifen vom Baume genommenen Früchten einer Kohlensäure-Entwickelung Platz macht.

Letztere geht, wie die neuesten Untersuchungen von Cahours lehren, selbst in einer Atmosphäre von Stickstoff vor sich; Cahours sieht diese Zersetzung als eine Art Gährung an.

Es dürfte schwer sein, den Wendepunct genau zu bestimmen, wo die Kohlensäurezersetzung aufhört und eine Kohlensäure-Entwickelung anfängt. Ich habe jedoch meine Untersuchungen nur so weit ausgedehnt, als ich glaubte, dass die vollständige Reife oder Ueberreife noch nicht eingetreten sei.

Bevor ich einige Methoden, nach denen ich meine Bestimmungen ausgeführt habe, angebe, sei es erlaubt, die früheren Arbeiten über das Reifen der Früchte kurz zu berühren.

Nach Fremy ist die Ursache der Härte der unreifen Früchte die Pectose. Durch Einwirkung der freien Säuren und der Wärme geht dieselbe in Pectin über; dadurch wird die Frucht weich. In der späteren Periode des Reifens entsteht durch Einwirkung der Pectase auf das Pectin Pectosin, dann Pectin, zuletzt Metapectinsäure.

In seiner ersten Abhandlung spricht er die Vermuthung aus, dass bei der Reife die Säuren möglicher Weise durch Basen neutralisirt würden.

Die Ansichten mancher Chemiker über die Entstehung des Zuckers aus den Pectinkörpern, aus Cellulose, aus den organischen Säuren, theilt er in seiner zweiten Abhandlung nicht, sondern ist der Meinung, dass aus der

Digitized by Google

in den unreifen Früchten enthaltenen Stärke, durch Einwirkung der organischen Säuren Zucker entstehe. Das von Mehreren geleugnete Vorhandensein der Stärke in den unreifen Früchten ist übrigens in neuerer Zeit wieder durch Payen bestätigt worden. In den Aepfeln fand er selbst in den reifen Früchten und zu allen Zeiten der Entwickelung Stärke vor.

Couverchel, mit dem Fremy in seiner ersten Arbeit über manche Puncte nicht übereinstimmt, dem er aber in seinen späteren Untersuchungen Vieles bestätigt, vertritt ebenfalls die Ansicht der Entstehung des Zuckers aus Stärke und Dextrin unter Mitwirkung der organischen Säuren.

Nach den Untersuchungen Berard's nehmen die Säuren beim Reifen nicht ab, sondern der Geschmack wird nur durch die Gegenwart des Zuckers verdeckt. Nach den Berard'schen Analysen ist jedoch kein Bestandtheil, von dem man die Bildung von Zucker ableiten könnte, in den reifen Früchten in besonders grösserer Menge vorhanden, als in den unreifen. Berard untersuchte nur ganz reife und vollkommen unreife Früchte, wenigstens bei den Stachelbeeren. Ich habe zu meinen Analysen dieselbe Frucht gewählt, und zwar habe ich dieselben von der Zeit an, wo die Früchte noch sehr klein waren, bis zur Reife in Perioden von 3—4 Tagen untersucht.

Der Bestimmung wurden unterworfen: Zucker, freie Säure, Stickstoff, Trockensubstanz, Asche und, worauf ich im Laufe der Untersuchung selbst aufmerksam wurde, die Menge des neutralen Fettes. Die Ungenauigkeit der Bestimmungsmethode für Dextrin und das gänzliche Fehlen derselben für die Pectinkörper liessen eine Bestimmung dieser beiden Körper nicht zu. Die Menge der Cellulose findet Berard in den unreifen und reifen Beeren nahezu gleich.

Um jede Zersetzung zu vermeiden, wurde da, wo es nöthig schien, die Anwendung von Wärme vermieden.

Von Anfang bis zu Ende wurde das Untersuchungsmaterial von einer und derselben Pflanze entnommen.

1. Zuckerbestimmung. — 20 bis 30 Grm. der Beeren wurden jedesmal fein zerquetscht und mit Alkohol mehre Male kalt ausgezogen, der Auszug im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand im Wasser gelöst, filtrirt, um das Chlorophyll abzuscheiden, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein Theil davon im Wasserbade mit überschüssiger Fehlingscher Flüssigkeit erhitzt. Das durch Decantiren ausgewaschene Kupferoxydul wurde nach dem Trocknen durch Glühen unter Befeuchten mit etwas Salpetersäure in Oxyd übergeführt und daraus der Zucker berechnet.

2. Freie Säure. — 20 bis 30 Grm. Substanz wurden nach dem Zerquetschen mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Die Flüssigkeit von bestimmtem Volumen wurde getheilt und mehrere Male mit Normalnatronlösung titrirt.

3. Fettbestimmung. — Die bei 100⁰ getrocknete und fein zerriebene Substanz wurde durch mehrmaliges kaltes Ausziehen mit Aether erschöpft.

4. Die Stickstoffbestimmung geschah durch Verbrennung der Trockensubstanz mit Natronkalk und Titriren der vorgeschlagenen Normaloxalsäure mit Natronlösung.

5. Trockensubstanz und Asche wurden auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Datum	100 Th. frische Substanz enthalten: Trockensubstanz	Zucker	100 Th. Trockensubstanz enthalten: Stickstoff	Asche	Fett	100 Th. frische Substanz sättigen CC. Normalnatronlösung
21/5	—	—	—	—	—	8,0
7/6	—	1,736	2,28	6,3	—	16,21
13	11,2	1,826	2,18	5,58	4,3	24,00
16	11,2	2,060	2,16	5,39	5,49	24,0
20	11,6	2,080	2,14	5,4	7,1	28,0
23	11,7	2,50	2,21	5,25	—	28,8
27	12,0	2,54	2,32	5,2	7,0	29,2

Digitized by Google

Datum	100 Th. frische Substanz enthalten: Trocken-substanz	Zucker	100 Th. Trockensubstanz enthalten: Stick-stoff	Asche	Fett	100 Th. frische Substanz sättigen CC. Normal-natronlösung
30	12,1	2,58	2,49	5,1	—	32,0
4/7	12,3	2,62	2,41	5,1	7,5	32,0
7	12,3	2,76	2,45	5,08	7,2	30,0
11	12,3	2,76	—	5,03	—	28,0
14	14,4	2,78	2,17	4,98	6,9	28,0
17	12,3	2,80	2,17	4,4	6,2	27,6
21	12,7	3,02	2,12	4,36	—	27,6
25	13,5	3,14	2,12	4,19	6,21	28,0
28	14,0	3,30	1,95	3,95	6,0	28,0
1/8	14,8	3,82	1,74	3,6	6,2	27,7
4/8	16,5	4,45	—	3,05	—	26,8
8/8	18,1	5,45	1,34	2,45	6,2	25,1

Die Frage, ob zu verschiedenen Zeiten der Entwickelung die Säuren in verschiedenen Mengenverhältnissen stehen, ob also z. B. mehr oder weniger Citronensäure oder Aepfelsäure im Anfang oder bei der Reife vorkommen, oder ob der Gesammtsauerstoffgehalt der Säuren im Anfang ein höherer ist als später, veranlassten mich, von Zeit zu Zeit die Säuren abzuscheiden und das Silbersalz der Elementaranalyse zu unterwerfen.

Die Abscheidung der Säuren geschah in der Weise, dass der frische filtrirte Saft der Beeren genau neutralisirt, die dadurch entstandene Abscheidung durch Filtriren beseitigt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde bis zum Ueberschuss des letzteren. Aus der durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Säure wurde auf gewöhnliche Weise das Silbersalz dargestellt.

1) Silbersalz vom 19. Juni. 0,389 Grm. gaben (bei 100^0 getrocknet) 0,241 Ag = 61,92 Proc. Ag = 66,48 Proc. AgO. 1,294 Grm. dieser Substanz gaben bei der Verbrennung mit CuO = 0,632 CO^2 = 0,1723 C = 13,31 Proc. C und 0,142 HO = 0,0157 H = 1,21 Proc. H.

2) Silbersalz vom 1. Juli. 0,309 Grm. bei 100^0

getrocknete Substanz gaben 0,189 Ag = 61,1 Proc. Ag = 65,62 Proc. AgO. 1,053 Grm. gaben 0,535 CO^2 = 0,146 C = 13,77 Proc. C und 0,121 HO = 0,0133 H = 1,2 Procent H.

3) Silbersalz vom 18. Juli. 0,629 Grm. gaben 0,389 Ag = 61,8 Proc. Ag = 66,3 Proc. AgO. 0,820 Grm. gaben 0,406 CO^2 = 0,1107 C = 13,5 Proc. = 13,5 Proc. C und 0,091 HO = 0,0101 H = 1,23 Proc. H.

Es geht aus diesen Bestimmungen hervor, dass die in dem genannten Zeitraume abgeschiedene Säure nur Aepfelsäure war, deren Silbersalz verlangt: 66,67 Proc. AgO, 13,79 Proc. C, 1,15 Proc. H und 18,39 Proc. O.

	Berechnet:	den 19. Juni	den 1. Juli	den 18. Juli
AgO	= 66,67	66,48	65,62	66,30
C	= 13,79	13,31	13,77	13,50
H	= 1,15	1,21	1,27	1,23
O	= 18,39	19,00	19,34	18,97
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es hat also wenigstens in dieser Untersuchungsperiode in der chemischen Zusammensetzung der Säure keine Veränderung statt gefunden. Wie sich aus der quantitativen Bestimmung der Säure ergiebt, war es gerade dieser Zeitraum, wo der Säuregehalt der Früchte am höchsten stieg.

Eine Untersuchung der ganz im Anfang der Entwickelungszeit, so wie der in den vollständig reifen Beeren vorhandenen Säure behalte ich mir noch vor.

Nimmt man die während der ganzen Entwickelung frei vorhandene Säure als Aepfelsäure an, berechnet aus der zum Sättigen verbrauchten Menge Normalnatronlösung die Menge derselben und berechnet den Stickstoffgehalt der Früchte auf Proteinkörper, so erhält man für die frische Substanz folgende Tabelle:

100 Theile frische Substanz enthalten:

Datum	Wasser	Zucker	Protein	Aepfelsäure	Fett	Asche	Stickstofffreie Bestndth.
7/6	—	1,736	—	1,08	—	—	—
13	88,8	1,826	1,52	1,60	0,481	0,624	5,14
16	88,8	2,06	1,51	1,60	0,614	0,603	4,81
20	88,4	2,08	1,54	1,87	0,813	0,626	4,67
23	88,3	2,50	1,61	1,92	—	0,614	—
27	88,0	2,54	1,76	1,95	0,840	0,624	4,30
30	87,9	2,58	1,90	2,14	—	0,617	—
4/7	87,7	2,62	1,84	2,14	0,911	0,627	4,15
7	87,7	2,76	1,88	2,01	0,885	0,623	4,14
11	87,7	1,76	—	1,87	—	0,615	—
14	87,6	2,78	1,67	1,87	0,885	0,617	4,57
17	87,7	2,80	1,66	1,84	0,744	0,541	4,71
21	87,3	3,02	1,68	1,84	—	0,553	—
25	86,0	3,14	1,78	1,87	0,838	0,565	5,80
28	85,7	3,30	1,70	1,87	0,840	0,553	6,03
1/8	85,2	3,82	1,58	1,85	0,917	0,532	6,10
4	83,5	4,45	—	1,79	—	0,503	—
8	81,9	5,54	1,57	1,68	1,122	0,443	7,84

100 Theile Trockensubstanz enthalten:

Datum	Zucker	Aepfelsäure	Protein	Fett	Asche	Anderweitige stickstofffreie Bestandth.
13/6	16,30	14,28	13,6	4,3	5,58	45,94
16	18,42	14,28	13,5	5,49	5,39	42,92
20	17,9	16,12	13,3	7,1	5,4	40,18
23	21,3	16,39	13,8	—	5,25	—
27	21,1	16,25	14,7	7,0	5,2	35,75
30	21,3	17,68	15,5	—	5,1	—
4/7	21,3	17,40	15,0	7,5	5,1	33,70
7	22,4	16,34	15,3	7,2	6,08	33,68
11	22,4	15,20	—	—	5,03	—
14	22,4	15,08	13,5	6,9	4,98	37,14
17	22,7	14,96	13,5	6,2	4,4	38,24
21	23,8	14,53	13,25	—	4,36	—
25	23,8	13,85	13,25	6,21	4,19	38,70
28	23,5	13,42	12,18	6,0	3,95	40,95
1/8	25,8	12,50	10,68	6,2	3,6	41,22
4	26,9	10,85	—	—	3,05	—
8	30,6	9,28	8,7	6,2	2,45	42,77

Aus diesen Zahlen ergeben sich für die Zu- oder Abnahme der einzelnen Bestandtheile folgende Thatsachen.

1) Wasser nimmt während der Reife ab, in Folge dessen die Trockensubstanz zu.

2) Zucker nimmt sowohl in der frischen, als auch in der Trockensubstanz constant zu.

3) Der Gehalt an Säure ist in der Mitte der Entwickelung am stärksten. Die Abnahme gegen das Ende des Reifens ist in der frischen Substanz unbedeutend zu nennen, sehr wesentlich jedoch in der Trockensubstanz.

4) Die Mineralbestandtheile nehmen in beiden Fällen constant ab.

5) Die stickstoffhaltigen Körper verhalten sich ähnlich wie die freie Säure. Sie nehmen Anfangs etwas zu, dann wieder ab, in der frischen Substanz zwar sehr gering, auf Trockensubstanz berechnet jedoch sehr bedeutend.

6) Der Fettgehalt, der in den bisherigen, z. B. den Berard'schen Untersuchungen, nicht berücksichtigt worden ist, nimmt in der frischen Substanz, wenn man die Schwankungen, die durch irgend welchen Fehler in der Untersuchung vorkommen, nicht berücksichtigt, constant zu. Bei der Trockensubstanz ist er gegen die Mitte am stärksten, nimmt aber dann nur unbedeutend ab.

Wenn auch die Methode der Fettbestimmung dadurch an Ungenauigkeit leidet, dass gleichzeitig durch Aether kleine Mengen anderer Stoffe ausgezogen werden (z. B. Chlorophyllharz), so ist doch die dadurch erzeugte Differenz nicht so gross, dass man der wirklich vorhandenen Menge des fetten Oels eine Rolle in dem Stoffumsatz nicht zuerkennen könnte.

Ich glaube, man kann annehmen, und zwar aus der Zunahme des Fettes zu einer Zeit, wo der Stoffumsatz am bedeutendsten ist, wie gegen das Ende der Reife, wo also in Beziehung auf den Wasser-, Zucker-, Säure- und Proteingehalt in ein paar Tagen so grosse Veränderungen statt finden, so wie auch aus dem Vorkommen

während der ganzen Entwickelungsperiode, dass das Entstehen des neutralen Fettes gewiss eng zusammenhängt mit der Bildung der übrigen Bestandtheile.

Freilich wird dadurch die Erklärung des Stoffumsatzes noch verwickelter. Während der Zeit, wo die Beeren noch viel Chlorophyll enthalten, erscheint jedenfalls der Fettgehalt deshalb grösser, weil mehr Chlorophyllharz durch Aether mit ausgezogen wird.

Mit der schnellen Zuckerzunahme in den letzten Tagen des Reifens ist auch eine rasche Zunahme der durch Differenz bestimmten übrigen stickstofffreien Bestandtheile zu bemerken. Es scheint also die Zuckerbildung mit der Bildung der letzteren gleichen Schritt zu halten. Dahin gehören jedenfalls die gallertartigen Stoffe und Dextrin. Ob die organischen Säuren dabei in höher organisirte Körper umgebildet werden, oder nur die Anregung zur Zuckerbildung geben und dabei eine Zersetzung erleiden, ist jetzt noch nicht zu entscheiden, aber ihre Abnahme in der letzten Zeit ist nicht zu verkennen.

Die Abnahme der Proteinkörper erklärt sich jedenfalls auch aus der Verwendung derselben als Vermittler des Stoffumsatzes.

Die Abnahme der Mineralstoffe beweist das Irrige der Meinung, nach welcher die Säuren durch Basen neutralisirt werden sollten.

Da wo bei meinen Bestimmungen die Zunahme, des Zuckers z. B., eine sehr rasche erscheint, ist sehr häufig der plötzliche Eintritt sehr warmer Witterung die Ursache.

Um zu erfahren, ob bei mehrtägigem Liegen der Früchte eine Säureabnahme und Zuckerzunahme statt finden kann, wurde frisches Material und dasselbe nach dreitägigem Liegen untersucht.

Es ergaben sich folgende Resultate: 100 Theile frischer Substanz enthielten 4,0 Proc. Zucker und sättigten 29,28 C.C. Normalnatronlösung.

100 Theile dieser Substanz enthielten nach dreitägi-

gem Liegen 4,6 Proc. Zucker und sättigten 23,3 Normalnatronlösung.

Die Kenntniss der Veränderungen, welche die Früchte beim Liegen nach der Entfernung von den Pflanzen erleiden, ist jedenfalls sehr geeignet, eine Erklärung für manche früher in den unreifen Früchten vorgehende Veränderung zu finden.

Bei Betrachtung der Zahlenreihen beider Tabellen bemerkt man in der Mitte der Entwickelungsperiode einen Punct, wo die Zunahme einzelner Bestandtheile eine Veränderung erleidet. Dieser Punct fällt genau mit der Zeit zusammen, in der sich in den Schalen rother Farbstoff entwickelt.

Es lässt sich daraus vermuthen, dass die grüne Schale, welche bis dahin dieselbe Function, wie die grünen Blätter, besitzt, von da ab möglicherweise ihre Thätigkeit ändert.

Aus dem Gewichte einer bestimmten Anzahl frischer Früchte zu verschiedenen Perioden, so wie aus deren Trockengewicht lassen sich durch Berechnung jedenfalls auf die Zu- und Abnahme einzelner Bestandtheile weitere Schlüsse ziehen.

Nach dieser Richtung hin, so wie auch in der Frage über die Veränderungen beim Liegen der Früchte, werde ich durch weitere Untersuchungen thätig zu sein mich bemühen.

Ueber das Kreosot und seine Zersetzungsproducte;

von

A. E. Hofmann *).

Unter den Zersetzungsproducten des Kreosots ist vorzüglich ein chlorhaltiges, das Hexachlorxylon, welches von Gorup-Besanez entdeckte, von Wichtigkeit. Bei

*) Vom Herrn Verfasser im Separatabdruck eingesandt.

seiner Darstellung lag für mich die grösste Schwierigkeit darin, mir ein von Phenylsäure völlig freies Kreosot zu verschaffen, und benutzte ich deshalb, wie von Gorup-Besanez angiebt, nur aus Buchenholztheer bereitetes. Obgleich ich nun selbiges von vier verschiedenen Quellen, nämlich von Gehe, Trommsdorff, Dr. Lampe und Klaus aus Nürnberg bezog, so fand ich doch nur letzteres scheinbar frei von Phenylsäure, indem es mit Eisenchloridlösung nicht eine blaue Färbung gab, sondern eine gelbbraune. Dieses eigenthümliche Verhältniss machte mich aufmerksam; denn nach von Gorup-Besanez dürfte Buchholztheer-Kreosot nie Phenylsäure enthalten, wohl aber aus Steinkohlentheer bereitetes. Trotzdem aber konnte ich nicht vermuthen, dass genannte Häuser mir kein ächtes Buchholztheer-Kreosot gegeben hätten, da selbige mir für dessen Reinheit garantirten. Dieses Verhalten war die Veranlassung, mich genauer mit Kreosot zu beschäftigen, und wurde mir durch die Güte meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professors Dr. Erdmann, die Erlaubniss zu Theil, meine hierbei gemachten Erfahrungen als Dissertation einzureichen, wofür ich demselben hiermit, so wie überhaupt für das mir während meines Aufenthaltes im hiesigen Laboratorium bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank zolle.

Das Kreosot, eins der interessantesten Producte der trockenen Destillation, wurde von Dr. Reichenbach am Ende der dreissiger Jahre entdeckt, und im December 1831 das erste darüber veröffentlicht. Es verdankt seinen Namen der Eigenschaft, auf die ich später wieder zu sprechen kommen werde, Eiweiss zu coaguliren und so Fleisch vor Fäulniss zu bewahren. Das Wort ist gebildet aus Κρέας gen. Κρέως, das Fleisch, und σώζω, ich erhalte, zusammengezogen also Kreosot = das Fleischerhaltende.

Reichenbach, der sich viel mit den trockenen De-

stillationsproducten beschäftigte, entdeckte dasselbe zuerst im Holzessig, indem er bemerkte, dass sich bei Neutralisation desselben, oder auch bei Sättigung mit irgend einem Salze, z. B. schwefelsaurem Natron, auf der Oberfläche eine ölige Flüssigkeit absetzte, und gründete hierauf das erste Verfahren zu dessen Darstellung. Er löste nämlich in der Wärme Glaubersalz in hinreichender Menge in Holzessig auf, wobei sich das Oel auf der Oberfläche abschied, welches er schnell sammelte, bevor die Lösung kalt wurde, da sonst dasselbe untersank und sich mit den Salzkrystallen mischte. Das gesammelte Oel wusch er dann mit Wasser aus und unterwarf es einer Destillation mit Wasser, wobei zuerst ein specifisch leichteres Oel, welches auf Wasser schwamm, überging, und später ein schwereres. Letzteres löste er in nicht zu concentrirter Kalilauge, um alle öligen Beimengungen wegzuschaffen; schied dann die Substanz mit Phosphorsäure ab, wusch die abgeschiedene Flüssigkeit mit sehr verdünnter Phosphorsäure und zuletzt mit Wasser aus und rectificirte sie endlich so oft, bis keine wässrigen, trüben Theile mehr zuerst übergingen und die Flüssigkeit erst bei 203° C. anfing zu sieden.

Da jedoch die Menge des Kreosots im Holzessig nur 2 bis 3 Proc. beträgt, so untersuchte Reichenbach den Holztheer und fand, dass hierin ganz beträchtliche Mengen, oft 20 bis 25 Proc. Kreosot enthalten sind. Er bereitete deshalb später sein Kreosot vortheilhafter dadurch, dass er Holztheer mit Aetzkalk sättigte, destillirte und das so erhaltene Rohproduct wie oben reinigte.

Das gereinigte Kreosot zeigt nach Reichenbach folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit von äusserst penetrantem Rauchgeruch, scharfem brennenden Geschmack, welche das Licht stark bricht, sich in Wasser nur zu $1\frac{1}{2}$ Proc. löst, in jedem Verhältnisse aber mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff mischbar ist; das specifische Gewicht soll bei gewöhnlichem Luftdruck 1,037 sein; bei 203° C. ungefähr soll

es anfangen zu sieden und zu destilliren, wobei aber die Temperatur in der Retorte beständig steigt bis auf 216°C. und höher. Es löst viele organische Körper auf, wie viele organische Säuren, alle organischen Basen, mehrere Farbstoffe, fette und ätherische Oele, fast alle Harze u. s. w. So wird z. B. Indigblau mit einer schönen, röthlich blauen Farbe gelöst, wird aber daraus durch Wasser oder Weingeist wieder ausgeschieden, vermittelst Essigsäure fällt es sogar in schönen Nadeln aus.

Aber auch verschiedene Salze vermag es zu lösen, wie essigsaures Kali, essigsaures Natron, essigsaures Ammoniak, auch essigsaures Blei-, essigsaures Kupfer- und essigsaures Zinkoxyd, letztere drei jedoch nur in der Wärme, beim Erkalten fallen sie wieder in Blättchen aus.

In Ammoniak ist es völlig löslich; in sehr verdünnter Kalilauge nur zum Theil, wohl aber in concentrirter unter Erhitzung, beim Erkalten krystallisirt die ganze Masse und lässt sich das Kreosot daraus durch Salzsäure wieder abscheiden. Auch mit Natron hat Reichenbach lange spiessige Nadeln bekommen.

In Essigsäure ist es nur theilweise löslich. Salpetersaures Silberoxyd, so wie Gold-, Platin- und übermangansaure Salze werden reducirt, vorzüglich beim Kochen.

Eiweiss bringt es augenblicklich zum Gerinnen und beruht hierauf das Wesen des Räucherns, indem die Proteïnsubstanzen coaguliren, die Fleischfaser selbst aber nicht angegriffen wird. Diese Eigenschaft äussert sich auch an lebenden Körpern. Betupfen wir die Haut oder die Zunge mit einem Tropfen Kreosot, so bildet sich ein weisser Fleck, der sich nach einigen Tagen abschuppt. Auf kleinere Thiere, wie Insekten, Fische, ja selbst auf Hunde und Katzen wirkt es tödtlich.

Durch diese Eigenschaft Eiweiss zu coaguliren, wirkt es aber nicht allein als Präservativ für Fäulniss, sondern es hindert sogar, schon in Fäulniss begriffene Körper weiter zu verwesen. Dieses äusserst wichtige Verhalten

veranlasste bald mehrere Chemiker, sich damit zu beschäftigen. Es wurde nachgewiesen, dass das in vielen Substanzen wirkende Princip nichts Anderes als Kreosot gewesen sei, z. B. im Rauch, Holzessig, in der *Aqua picea*, im *Oleum animale Dipelii.* Da natürlich der Gehalt des Kreosots in oben genannten Körpern ein sehr schwankender war, mussten die Erfolge auch sehr verschieden sein, weshalb man bald Versuche machte, das Kreosot rein oder als *Aqua Kreosoti* (100 : $1^1/_2$ Th.) therapeutisch zu verwenden. In vielen Fällen hat es sich auch als bewährt gezeigt.

So ist es z. B. seiner fäulnisswidrigen Eigenschaft halber als Mundwasser, als Mittel gegen Zahnschmerzen, gegen cariöse und syphilitische Geschwüre angewandt worden. Von Dr. Cohen in Hamburg ist es sogar mit Erfolg zur Einleitung der künstlichen Frühgeburten als Einspritzung verwendet worden. Innerlich ist es vorgeschlagen worden in Form von *Aqua picea* gegen Schwindsucht, freilich ohne grossen Erfolg. So könnte ich noch viele andere Fälle anführen.

Aber auch für technische Zwecke fand es bald Verwendung, und eine natürliche Folge davon war, dass man sich damit beschäftigte, es aus anderen, wohlfeileren Artikeln darzustellen, und es entstanden bald verschiedene Bereitungsmethoden. So nahm man z. B. später den viel billigeren Steinkohlentheer, erwärmte diesen, sättigte ihn mit Aetzkalk und destillirte ihn dann so lange, bis sich weisse Dämpfe entwickelten. Das Destillat befreite man von den wässerigen Flüssigkeiten, wusch es mit Wasser aus und löst zuletzt das Oel in einer Pottaschenlösung, mit welcher man es einige Zeit kochte. Nach dem Erkalten schöpfte man das oben aufschwimmende Oel, welches meist aus ätherischen Oelen der trockenen Destillation und Kreosot bestand, ab, und schied dann aus der klaren Flüssigkeit mit Schwefelsäure das Kreosot aus, welches man, nachdem es abgewaschen, im Sandbade destillirte. Man wiederholte nun des Lösen in Pottaschen-

lauge und Ausscheiden mit Schwefelsäure so lange, bis sich keine ätherischen Oele mehr abschieden.

Eine andere Vorschrift, die vorgeschlagen wurde (*Pharmac. Centralbl. 1833. No. 16. Seite 255*), ist folgender Art: Man destillirte flüssigen Theer so lange, bis der Rückstand in der Retorte trocken wurde. Das Destillat sättigte man mit *Kali subcarbonicum* oder Aetzkalk und destillirte abermals, fing unter Wasser auf, um nur das Oel zu nehmen, welches darin untersank. Dieses löste man dann in Kalilauge auf, um noch etwaige brenzliche Oele abzuscheiden, trennte hierauf mit Schwefelsäure und verfuhr wie oben.

Ettling war der erste, der es untersuchte und eine chemische Formel dafür aufstellte. Seine Elementaranalysen ergaben Folgendes:

I. 75,72 Kohlenstoff, 7,80 Wasserstoff und 16,48 Proc. Sauerstoff,

II. 74,53 Kohlenstoff, 7,87 Wasserstoff und 17,60 Proc. Sauerstoff,

woraus er die Formel $C^{12} H^7 O^2$ folgerte.

Wegen seiner sonstigen, geringen Verwandtschaft zu Säuren und Basen, und wegen seiner Unwirksamkeit auf Pflanzenfarbstoffe, betrachtete man das Kreosot als einen indifferenten, den Alkohol analogen Körper. Bald aber wurde die Existenz des Kreosots sehr alterirt durch die Entdeckung der Carbolsäure von Runge und der Phenylsäure (1841) von Laurent, welche beide so viel Aehnlichkeit mit dem Kreosot zeigten, dass man sie alle drei für identisch hielt, und ersteres nur als noch nicht genug gereinigt betrachtete. Wirklich zeigte sich auch bei späteren Untersuchungen, dass alles im Steinkohlentheer, im Bibergeil, im Harn u. s. w. gefundene Kreosot nichts Anderes, als Phenylsäure sei, eine Ansicht, welche bald die meisten Chemiker theilten. Erst Völckel und vorzüglich von Gorup-Besanez suchten in mehreren Abhandlungen zu beweisen, dass dennoch ein von der Phenylsäure ganz verschiedenes Product, das eigentliche

Kreosot existire, welches sich jedoch nur im Holztheer, am reinsten in dem des Buchenholzes fände. Das im Handel vorkommende Product sei aber meist aus Steinkohlentheer bereitet, und in Folge dessen nur unreine Phenylsäure. Dass jedoch selbst das aus Buchenholztheer bereitete Kreosot nichts weiter als noch etwas unreine Phenylsäure ist, glaube ich durch meine Unsersuchungen vollständig beweisen zu können.

Als Leitfaden für meine Untersuchungen benutze ich vorzüglich die beiden Abhandlungen von von Gorup-Besanez (*Annalen der Chemie, LXXXVI. S. 223 und XCVI. S. 39*), da Ettling und Völckel (*Annal. de Chem. LXXXVI. S. 66*) nur Elementaranalysen dieses Körpers machten, ohne aber sonst die Existenz desselben durch Darstellung von Zersetzungsproducten nachzuweisen. Es stimmten aber weder die von den Dreien dazu verwendeten Materialien, noch deren Analysen unter einander überein. Ich werde nun vorzüglich alle die Eigenschaften anführen, die von Gorup-Besanez als besonders charakteristisch für das Kreosot angiebt.

Ich reinigte also dieses Kreosot nach von Gorup-Besanez durch Destillation, und benutzte nur solches, welches erst bei 203° C. anfing überzugehen. Ein eigenthümliches Verhalten, welches mir hierbei auffiel, und was auch schon von Gorup-Besanez und Völckel beobachtet hatten, ohne darauf Werth zu legen, war das fortwährende Steigen des Thermometers bis auf 208° C. und höher während der Destillation und des ruhigen Siedens des Kreosots. Es ist dies ein Verhalten, welches unbedingt darauf schliessen lässt, dass der Körper noch nicht ganz rein sein könne, da doch ein völlig reiner Körper stets bei gleichem Drucke ein und denselben Siedepunct zeigt. Es war aber auch nicht möglich durch fractionirte Destillation eine constantere Flüssigkeit zu erhalten, und ich begnügte mich deshalb wie von Gorup-Besanez mit diesem so gereinigten Kreosot meine Versuche anzustellen.

Die übrigen physikalischen Eigenschaften, als Geruch, Geschmack, Farbe u. s. w. stimmen ganz genau mit den durch von Gorup-Besanez angegebenen überein; nur das specifische Gewicht fand ich etwas grösser, fast gleich wie Völckel, nämlich = 1,075 bei 11° C. (Völckel = 1,076 bei 15,5° C., von Gorup-Besanez = 1,040 bei 11,5°C.), was sich also schon mehr dem specifischen Gewicht der Phenylsäure nähert, welche 1,065 bei 18° C. zeigt. In Wasser war es wenig, leicht aber in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Von gewöhnlicher Essigsäure wurde es vollständig gelöst, so wie auch von sehr verdünnter wässeriger Aetzkalilösung, die selbst nach längerem Stehen kein ätherisches Oel mehr abschied, was darauf deutete, dass es sehr rein war. Das von Gorup-Besanez zuerst dargestellte löste sich nicht völlig in gewöhnlicher Essigsäure, erst das, welches er später durch Reinigen mit concentrirter Kalilauge gewann.

In Ammoniak löst sich dasselbe leicht auf, beim Erwärmen aber entweicht alles Ammoniak wieder, wobei sich das Kreosot stark braun färbt. Sapetersaures Silberoxyd damit erwärmt, wurde zu einem Silberspiegel reducirt.

Concentrirte Schwefelsäure mischte sich in jedem Verhältnisse mit dem Kreosot, jedoch entstand dabei eine bedeutende Erwärmung und die Flüssigkeit färbte sich ganz dunkelroth. Beim Vermischen mit Wasser schied sich das Kreosot wieder in Tropfen von der Flüssigkeit ab.

Diese eben angeführten Eigenschaften stimmen auch nach den Beobachtungen von von Gorup-Besanez völlig mit denen der Phenylsäure überein mit Ausnahme des Siedepunctes, dessen ich am Anfange gedachte. Ich habe sie auch deshalb in aller Kürze zusammengestellt.

Verschieden aber fand von Gorup-Besanez das Verhalten des Aggregatzustandes, denn es wollte ihm unter keiner Bedingung gelingen, selbst bei Anwendung grosser Kälte, sein Kreosot in Krystallen zu erhalten.

Digitized by Google

Wie schwierig es ist, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, habe ich selbst erfahren, da die geringste Quantität Wasser gleich das Krystallisiren verhindert.

Hält man deshalb beim Destilliren nicht sorgfältig die Luft ab, so zieht es gleich Feuchtigkeit an, und es entstehen gar keine Krystalle. Dennoch ist es mir gelungen, solche zu erhalten, indem ich ein Glas mit Kreosot und Stücken von Chlorcalcium anfüllte und gut verkorkte. Nach mehrtägigem Stehen war der grösste Theil des Kreosots zu einer Krystallmasse erstarrt, die alle Eigenschaften der Phenylsäure zeigte. Die Reaction auf einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan habe ich gar nicht versucht, da sie, wie R. Wagner (*Journ. f. prakt. Chem. LII. S. 451*) richtig bemerkt, nur eine unzuverlässige sei, was auch selbst von Gorup-Besanez zugiebt.

Als wichtigstes Erkennungsmittel stellt aber von Gorup-Besanez das Eisenchlorid hin. Dieses soll mit wässeriger Phenylsäurelösung eine überaus schöne, blaue Farbe geben, die sich lange hält, nicht aber mit Kreosot. Ich habe dies nun zu verschiedenen Malen, mit verschiedenen Proben versucht und auch gefunden, dass diese Reaction gut gelingt, wenn man ganz reine Phenylsäure hat. Ich konnte solche blaue Lösungen mehrere Tage hindurch aufheben, ohne dass sie sich veränderten. Ist jedoch die Phenylsäure nur im geringsten mit anderen Producten verunreinigt, so ist die Farbe mehr grünlichblau, und wird nach und nach ganz gelbbraun bis missfarbig, was ich selbst noch an Phenylsäurekrystallen bemerkt habe, die ich hierzu verwendete. Bei dem käuflichen Kreosot tritt nun das Gelbbraun oft so schnell ein, dass man die anfangs eintretende blaue Farbe nicht selten ganz übersieht, und so sich täuscht. Ich kann deshalb nicht umhin, auch diese Reaction als eine unzuverlässige zu bezeichnen, wie überhaupt Reactionen, die sich lediglich auf Färbungen von Flüssigkeiten beschränken. Denn gerade das Nicht-Eintreten der blauen Färbung

von meinem Buchenholztheerkreosot liess mich anfangs vermuthen, ehe ich weitere Versuche anstellte, dass ich wirklich den Körper hätte, welchen von Gorup-Besanez mit Kreosot bezeichnete. Dass jedoch auch dieses Kreosot nichts Anderes war als Phenylsäure, lehrten mich bald verschiedene Resultate, die ich bei meinen Arbeiten erhielt, vorzüglich die chlorhaltigen Zersetzungsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Weder mit Kali noch mit Natron konnte von Gorup-Besanez krystallinische Verbindungen erhalten, was mich nicht sehr wundert, da es mir anfangs auch so ging. Löste ich z. B. Kreosot in Kalilauge, so war es mir weder möglich durch Verdampfen, noch unter dem Exsiccator Krystalle zu erhalten. Eben so bekam ich, wenn ich festes Kalihydrat in Kreosot löste, nur eine äusserst dicke Flüssigkeit. Nahm ich jedoch eine ganz gesättigte Lösung von Aetzkali in warmem Wasser und erhitzte hiermit das Kreosot, so bildete sich nach dem Erkalten eine grosse Menge perlmutterglänzender Blättchen in der Flüssigkeit. Ich habe dann den Versuch öfter wiederholt und stets dasselbe Resultat erhalten, mitunter sogar erstarrte die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei. Man ersieht hieraus, dass also eine bestimmte Menge Wasser dazu nöthig ist, damit sich die Krystalle von phenylsaurem Kali bilden können, aus denen sich durch Salzsäure die Phenylsäure wieder ausscheiden lässt.

Nicht so glücklich war ich mit den Versuchen über die Einwirkung von Alkalimetallen auf Kreosot. Ich nahm hierzu anstatt des Kalium metallisches Natrium, welches mir gerade zu Gebote stand, da ich vermuthete, dass die Wirkung beider gleich sein müsste. Auch Reichenbach hatte mit Natron lange spiessige Nadeln erhalten. Ich konnte jedoch auf keinerlei Weise krystallinische Verbindungen erzielen.

Brachte ich bloss metallisches Natrium mit Kreosot zusammen, so war die Einwirkung nur eine sehr schwache

und langsame, so dass ich mich genöthigt sah, die Masse etwas zu erwärmen und zwar so weit, bis das Natrium anfing zu schmelzen. Es erfolgte dann bei dieser Temperatur unter Wasserstoffgasentwickelung und Entweichung von Kreosotdämpfen eine stürmische Einwirkung, und eine grosse Menge von Natrium wurde hierbei gelöst. Nach dem Erkalten stellte das Ganze eine schwarz-braune, harzige Masse dar, die sich in wenig Wasser beim Erwärmen mit trüber Farbe löste, auf Zusatz von mehr Wasser aber ein braunes, flüssiges Harz abschied, während die darüber stehende klare Flüssigkeit schön violett gefärbt war und stark nach Kreosot roch und schmeckte.

Das beim Behandeln mit Wasser hinterbliebene, braune Harz war in Weingeist völlig löslich, in Aether nur theilweise, eben so löste es sich in Kalilauge mit brauner Farbe unter Zurücklassung schwarzer Flöckchen. Einen kleinen Theil desselben, nachdem ich ihn gut ausgewaschen, verbrannte ich im Glühschälchen, um zu sehen, ob das Harz Natron enthielt, was auch wirklich der Fall war, jedoch war die Menge des kohlensauren Natrons, welche hinterblieb, nicht bedeutend.

Ich untersuchte nun die violette Flüssigkeit, welche hauptsächlich das Natronsalz enthalten musste. Sie reagirte auf Curcumapapier alkalisch, und mit Säuren versetzt, brauste sie etwas auf von entweichender Kohlensäure, so dass also etwas kohlensaures Natron mit darunter war. Mit mehr Wasser verdünnt, schied sich aber nichts weiter aus. Ich versuchte hierauf aus der Flüssigkeit Krystalle zu erhalten, was mir aber unmöglich war, denn selbst beim vorsichtigsten Abdampfen im Wasserbade trübte sich die Flüssigkeit, und es entwichen neben Wasser auch kreosotartige Dämpfe. Eben so hinterblieb auch unter dem Exsiccator nur eine harzig-bröckelige Masse, in der selbst unter dem Mikroskope keine Kryställchen zu erblicken waren. Ich musste deshalb versuchen, die Säure mit anderen Basen zu verbinden, welche in Wasser unlösliche Salze darstellen, und wandte ich zu diesem Zwecke fol-

gende Reagentien an, nachdem ich zuvor alle Mal die Flüssigkeit vorsichtig mit der entsprechenden Säure neutralisirt hatte, um keine kohlensauren Metalloxyde mit in die Niederschläge zu bekommen.

Schwefelsaures Kupferoxyd einen grau-braunen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit rother Farbe löste, nach einigem Stehen aber kleine rothe Oeltröpfchen ausschied.

Chlorbaryum einen dunkel-violetten Niederschlag, in Salpeter- oder Salzsäure mit hellrother Farbe löslich, dann aber ebenfalls kleine Oeltröpfchen ausscheidend.

Neutrales essigsaures Bleioxyd einen sehr voluminösen, weisslich-blaugrauen Niederschlag, der mit Salpetersäure versetzt, sich, wie beim Chlorbaryum angegeben, verhielt. Es erfolgte hierdurch die vollständige Fällung. Kochte ich den Niederschlag mit Wasser, so verschwand er fast vollständig, und es blieb selbst nach dem Erkalten nur eine geringe Menge eines schwarzbraunen Pulvers auf dem Boden.

Salpetersaures Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag, der weder in Ammoniak noch in Salpetersäure völlig löslich ist. Nach längerem Stehen desselben, oder noch schneller beim Kochen, wird das Silber reducirt und man bekommt einen Silberspiegel.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigte noch der Chlorbaryumniederschlag. Wurde dieser nämlich mit destillirtem Wasser ausgewaschen, so löste er sich nach und nach mit violetter Farbe wieder auf, so dass man ihn von anhängendem Chlorbaryum gar nicht befreien konnte.

Obgleich ich nun zu obigem Versuche mit Natrium über ein Viertelpfund Kreosot genommen hatte, so waren die Niederschläge die ich mit der wässerigen Flüssigkeit bekommen hatte, dennoch so gering, dass sie mit Ausnahme des Blei- und Silberoxydsalzes nicht einmal zu einer Elementaranalyse reichten. Letzteres aber konnte ich deshalb nicht benutzen, weil der grösste Theil des Silbers reducirt war.

Das Bleisalz entwässerte ich unter dem Exsiccator, da ich befürchtete, dass es sich beim Erwärmen auf 100° zersetzen möchte, denn, wie ich schon oben bemerkte, zersetzte sich der Niederschlag beim Erhitzen mit Wasser, noch ehe dasselbe anfing zu kochen. Die so entwässerte Substanz theilte ich in 2 Theile, den einen 0,62325 Grm. verbrannte ich mit Kupferoxyd, den anderen 0,5875 Grm. bloss in einem Glühschälchen um den Bleioxydgehalt zu bestimmen.

Die 0,62325 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

0,756 Grm. Kohlensäure = 0,20619 Kohlenstoff

0,167 Grm. Wasser = 0,01856 Wasserstoff.

Die 0,5875 Grm., im Glühschälchen verbrannt, hinterliessen 0,2829 Bleioxyd. Dies entspricht zusammen an Procenten = 48,15 Proc. PbO

48,15	Proc.	PbO
33,08	„	C
2,98	„	H
15,79	„	O
100,00.		

Wollte man nun annehmen, dass dies ein neutrales Salz gewesen sei, so würde sich hieraus etwa folgende Formel ergeben:

$$PbO, C^{12}H^{7}O^{4}.$$

Aus diesen Beobachtungen dürfte wohl hervorgehen, dass durch die Einwirkung des Natriums bei dieser hohen Temperatur ein grosser Theil des Kreosots zersetzt wird, und das Harz bildet; der übrige unzersetzte Theil aber sich mit dem gebildeten Natron, welches mit noch etwas freiem kohlensauren Natron in die Lösung übergeht, verbindet. Letzteres bewirkt möglicherweise, dass sich eine kleine Menge des Harzes mit in dem Wasser löst, wodurch jedenfalls die violette Farbe und die tingirten Niederschläge entstehen. Dass aber das Natronsalz nichts Anderes als phenylsaures Natron ist, beweist uns die Eigenschaft, Silbersalz zu reduciren, so wie die grosse Aehnlichkeit meines Bleiniederschlages mit dem, welchen von Gorup-Besanez und Völckel aus reinem Kreosot mit

Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd erhielten. Der meinige enthielt aber nur 48,15 Proc. Bleioxyd (viel weniger als von Gorup-Besanez und Völckel erhielten), da er aus ganz neutralen Lösungen gefällt war. Nehmen wir nun an, dass das Kreosot, wie ich behaupte, nur Phenylsäure ist, so stimmt dies genau mit meiner berechneten Formel überein, denn phenylsaures Bleioxyd müsste die Formel = $PbO, C^{12}H^5O$ haben; das meinige zeigte genau denselben Kohlenstoffgehalt, wohl aber etwas Wasserstoff und Sauerstoff mehr, was von anhängendem Wasser herrührte. Letzteres konnte ich aber nicht wegbringen, da sich das Bleisalz so leicht beim Trocknen zersetzt, wie auch schon von Gorup-Besanez (*Annal. d. Chem. XCVI. S. 54 u. 55*) beobachtet hat. Dass ich keine Krystalle von phenylsaurem Natron erhalten konnte, war Folge des vielen Wassers, welches ich anwenden musste, um das Harz von dem Salze zu trennen, durch Abdampfen aber kann man, wie ich schon früher nachwies, die phenylsauren Salze nicht zum Krystallisiren bringen. Versetzte ich aber die wässerige Flüssigkeit direct mit Säuren, so schied sich alle Phenylsäure in gefärbten Tröpfchen ab.

Ich stellte nun noch zwei Versuche mit Oxalsäure und Salpetersäure an.

Krystallisirte Oxalsäure löste sich in kochendem Kreosot in ziemlicher Menge auf, beim Erkalten erstarrte dann die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der in Alkohol löslich war, sich mit Wasser aber wieder zu Oxalsäure und Kreosot zersetzte. Es ist dies eine Eigenschaft, die sowohl Reichenbach's Kreosot als auch die Phenylsäure zeigte.

Giesst man concentrirte Salpetersäure nach und nach zu gleichen Theilen Kreosot unter Erwärmen, so verbinden sich beide unter heftigem Aufblähen und bilden eine schwarzbraune, harzige Masse. Wäscht man diese aus, löst sie in siedendem Salmiakgeist, und filtrirt sie schnell, so bildet sich ein brauner schmieriger Bodensatz.

Digitized by Google

Löst man diesen zu wiederholten Malen in siedendem Wasser auf und lässt krystallisiren, so erhält man schöne, nadelförmige Krystalle. Da ich kleine Mengen genommen hatte, erhielt ich freilich nur kleine, aber deutliche gelbbraune Krystalle von nitrophenessaurem Ammoniak, die in wässeriger Lösung die Haut intensiv und bleibend gelb färbten.

Dass von Gorup-Besanez mit Salpetersäure und Ammoniak nur eine schwarzbraune schmierige Masse (*Ann. d. Chem. LXXXVI. S. 232*) erhalten hat, und keine Krystalle, was er ebenfalls als Unterschied des Kreosots von der Phenylsäure aufführt, liegt jedenfalls darin, dass er diese Masse nicht wieder in kochendem Wasser gelöst hat, um sie zu wiederholten Malen umzukrystallisiren. Vergleichen wir nun alle angeführten Eigenschaften, vorzüglich die Bildung von nitrophenessaurem Ammoniak mit denen der Phenylsäure, so geht daraus hervor, dass auch das aus Buchenholztheer bereitete Kreosot nur eine unreine Phenylsäure ist. Die geringen Abweichungen, die andere Autoren in dem Siedepunct, Aggregatzustande u. s. w. gefunden haben, beruhen aber auf grösseren oder geringeren Verunreinigungen, was sich auch aus den Elementaranalysen derselben beweisen lässt. So oft Analysen von Kreosot gemacht worden sind, so sind dieselben stets verschieden ausgefallen; ja von Gorup-Besanez selbst hat sogar drei verschiedene Resultate erhalten, je nach der Art, wie er sein Kreosot gereinigt hat. Dies Alles deutet also darauf hin, dass jene untersuchten Substanzen noch nicht völlig rein gewesen sein können. Vergleicht man nun die verschiedenen Analysen mit einander, so sieht man, dass sie alle einen bedeutenden Kohlenstoffgehalt zeigen, so dass man daraus schliessen kann, dass das Kreosot ein sehr kohlenstoffreiches, chemisches Individuum enthalten muss, welches aber aus Holztheer sehr schwierig rein darzustellen ist.

Vergleicht man aber alle diese Analysen, vorzüglich die von Ettling und die von von Gorup-Besanez

zuerst gemachten mit der Elementarzusammenstellung der Phenylsäure, so wird man finden, dass sie grosse Aehnlichkeit mit einander haben, wie nachstehendes Schema deutlich zeigen wird:

Phenylsäure	Kreosot		
nach Laurent	nach Ettling		nach v. Gorup-Besanez
Mittel aus 3 Analysen.	I. Analyse.	II. Analyse.	Mittel aus 8 Analysen durch Destillation.
C = 77,13 Proc.	75,72 Proc.	74,53 Proc.	78,21 Proc.
H = 6,64 „	7,80 „	7.87 „	7,92 „
O = 16,23 „	16.48 „	17,60 „	16,87 „
100,00	100,00	100,00	100,00

Kreosot nach v. Gorup-Besanez		Kreosot nach Völkel
Durch KO gereinigt	Wiederholtes Behandeln mit KO	Mittel aus 3 Analysen
C = 74,86 Proc.	73,57 Proc.	72,68 Proc.
H = 7,80 „	7,72 „	7,10 „
O = 17,44 „	18,71 „	20,22 „
100,00	100,00	100,00

Wie man hieraus sieht, ist das Kreosot etwas kohlenstoffärmer, wasser- und sauerstoffreicher als die Phenylsäure. Schon viele Andere, unter denen auch Städeler, haben darauf hingewiesen, wie so sehr ähnlich beide Körper in ihrer Elementarzusammenstellung seien; und indem er die Formel der Phenylsäure = $C^{12}H^{6}O^{2}$ mit der von Ettling für Kreosot aufgestellten $C^{12}H^{7}O^{2}$ vergleicht, spricht er sich folgendermassen aus (*Annal. de Chem. LXXVII. S. 25*): „Ettling fand den Wasserstoff höher, als der aufgestellten Formel für Phenylsäure entspricht, doch findet man einen solchen Ueberschuss an Wasserstoff bei älteren Analysen sehr häufig.“

Auch weitere Untersuchungen, die Städeler über Kreosot angestellt hat, überzeugten ihn, dass er es in demselben mit nichts Anderem, als mit Phenylsäure zu thun habe; denn er äussert sich hierüber auch auf derselben Seite also: „Nach einigen Versuchen, die ich aber

mit Kreosot, welches sich durch den eigenthümlichen Rauchgeruch auszeichnete, angestellt habe, scheint auch dieses nichts Anderes als unreine Phenylsäure zu sein. Das Verhalten gegen Fichtenholz ist wenigstens ganz dasselbe und auch mit Eisenchlorid giebt die Lösung anfangs eine blaue Farbe, die aber rasch durch Bräunung verdeckt wird."

Der Ansicht Städeler's, dass der höhere Wasserstoffgehalt bei Ettling's Untersuchungen nur auf einem Fehler älterer Analysen beruhe, möchte ich jedoch nicht huldigen, denn dieser hatte nur die Formeln, nicht aber die Procentgehalte verglichen, sonst würde ihm auch der geringere Kohlenstoffgehalt aufgefallen sein. Ich möchte eher aus meinen Arbeiten den Schluss ziehen, dass im Kreosot ein chemisches Individuum, nämlich die Phenylsäure enthalten sei, die aber mehr oder weniger mit Wasser und einem kohlenstoffärmeren Product der trockenen Destillation verunreinigt sei, welche ihr aber so innig und fest anhaften, dass es mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, sie davon zu befreien. Alle die verschiedenen, für Kreosot aufgestellten Formeln können deshalb nur einigen Werth als empirische Formeln beanspruchen, nicht aber als rationelle für einen chemischen Körper betrachtet werden. Auch von Gorup-Besanez hatte eingesehen, dass allen diesen Producten ein gewisser chemischer Körper zu Grunde liegen müsse, obgleich sie selbst in ihrer Zusammensetzung von einander abwichen; er nahm jedoch an, dass dieser Körper nicht Phenylsäure, sondern ein anderer sei, den er eben Kreosot nennt, und dem er die Formel $C^{26}H^{16}O^{4}$ giebt. Um aber zu beweisen, dass dieser Körper wirklich existire, und dass seine Formel der oben angeführten entspräche, machte er es sich zur nächsten Aufgabe, gewisse Verbindungen und Zersetzungsproducte darzustellen. Da es ihm nicht gelingen wollte, mit Salpetersäure Zersetzungsproducte zu erhalten, wie ich schon oben erwähnte, so versuchte er chlorhaltige Verbindungen zu bekommen und zwar ver-

mittelst concentrirter Salzsäure und chlorsaurem Kali. Das Product, welches er erhielt, nannte er Hexachlorxylon. Es hatte ungemein viel Aehnlichkeit mit dem von Erdmann entdeckten Chloranil und Bichlorchinon, nur wich es in seiner Zusammensetzung und in einigen Eigenschaften von letzteren beiden ein wenig ab. Die Formel, welche er hierfür aufgestellt hat, ist $C^{26}Cl^{6}H^{6}O^{6}$; aus ihr leitete er auch seine Formel für das Kreosot ab.

Meine Hauptaufgabe musste nun ebenfalls sein, zu sehen, ob sich dieser Körper auch wirklich bilde, wodurch dann freilich die Existenz des Kreosots erwiesen wäre, oder ob dies nur ein noch nicht ganz reines Chloranil gewesen sei, welches man aus der Phenylsäure auf dieselbe Weise erhalten kann.

Zu diesem Zweck nahm ich ungefähr ein Pfund Kreosot und liess darauf concentrirte Salzsäure und chlorsaures Kali in einer grossen Schale einwirken. Im Anfang war die Einwirkung eine äusserst heftige, so dass ich nur sehr gelind zu erwärmen brauchte, später jedoch musste ich die Temperatur mehr und mehr steigern. Ich setzte die Einwirkung, indem ich die Salzsäure und das chlorsaure Kali von Zeit zu Zeit erneuerte, über vierzehn Tage lang fort. Hierbei bildete das Kreosot anfangs eine braune harzige Masse, die immer zäher und zäher wurde, wobei sie sich zuerst roth und zuletzt ganz gelb färbte. Endlich wurde die Masse ganz blassgelb, und erschien glänzend von kleinen Krystallen, die sie durchsetzten, ein Zeichen, dass der chemische Process vollendet sei. — Während der Operation entwich eine Menge Chlor, zugleich aber ein äusserst scharfer, die Augen zu Thränen reizender Dampf, welcher vorzüglich zuletzt die Behandlung etwas unangenehm und schwierig machte. — Ich befreite nun die Masse schnell von der salzsäurehaltigen Mutterlauge, wusch sie einige Male mit Wasser aus, und entfernte dann durch Behandeln mit kaltem, starken Weingeist alle harzigen Bestandtheile. Hierauf reinigte ich die rückständigen Krystalle durch wiederholtes Lösen

in kochendem Alkohol von 94 Proc., filtrirte heiss und liess krystallisiren. Die Krystalle löste ich so oft in kochendem Alkohol, bis die alkoholige Mutterlauge nur noch schwach strohgelb gefärbt erschien, und die Krystalle zwischen Fliesspapier getrocknet nichts Harzig-öliges mehr an dasselbe abgaben. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass man die Trichter und Gefässe mit den Lösungen und Krystallen stets gut verschliesst, damit ja keine Luft dazu kommt, da sich sonst die Krystalle leicht dunkel färben und sich zu harzigen Schmieren zersetzen. Vollständig getrocknet, noch besser sublimirt, halten sie sich dann ganz gut an der Luft.

Die so erhaltenen Krystalle stellen kleine, hellgelbe metallglänzende Täfelchen dar, die unter dem Mikroskop betrachtet, dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Beim Erwärmen in einer trockenen Glasröhre verflüchtigen sie sich ohne kohligen Rückstand zu hinterlassen, und zeigten dabei ein wunderschönes Irisiren. Der Geruch des ganz reinen Präparates ist nur schwach, dem des Jodoforms ähnlich. In Wasser sind die Krystalle gar nicht, in kaltem Alkohol nur in Spuren löslich. In Aether lösen sie sich leichter auf und zwar fand ich, dass sie 216 Theile davon zu ihrer Lösung brauchten. Das beste Lösungsmittel ist jedoch starker, kochender Alkohol. Von einem Alkohol von 94 Proc. brauchte ich nur 142,5 Th. Beim Erkalten schieden sich jedoch die Krystalle fast vollständig wieder aus.

Diese Eigenschaften meines Präparates stimmen nun vollständig mit denen von Erdmann's Chloranil (*Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. XXII. S. 280*) und von von Gorup-Besanez Hexachlorxylon (*Annalen der Chemie LXXXVI. S. 238*) überein; Abweichungen zeigten sich jedoch in der Elementarzusammensetzung und in der Einwirkung von Alkalien und contrirten Säuren auf genannte Körper.

Concentrirte Salzsäure, so wie auch Salpetersäure wirkten nicht auf den von mir dargestellten Körper, letz-

tere selbst nicht beim Kochen, ein Verhalten, in welchem es mit Chloranil und Hexachlorxylon übereinstimmt. Concentrirte Schwefelsäure in der Kälte bewirkte auch keine Veränderung, wohl aber fand eine Zersetzung statt, wenn ich erwärmte. Hexachlorxylon soll schon in der Kälte zersetzt werden, Chloranil aber nicht. Diese geringe Abweichung gab mir jedoch keinen Beweis dafür, was ich für einen Körper hätte; viel evidenter war dagegen die Einwirkung von Kalilauge auf meinen Körper.

Löste ich einen Theil desselben in mässig verdünnter Aetzkalilauge unter gelindem Erwärmen, so bildeten sich nach dem Erkalten schöne, bräunlich-purpurrothe, sehr glänzende, säulenförmige Krystalle, die sich zwar in reinem Wasser leicht, nicht aber in alkalischem lösten. Setzte ich zu der wässerigen Lösung der Krystalle Salzsäure oder Schwefelsäure, so erhielt ich nach einigem Stehen einen Niederschlag von gelbrothen Schüppchen, die nach dem Trocknen als mennigrothes Pulver erschienen. Sämmtliche physikalischen, wie chemischen Eigenschaften des Kalisalzes, und der durch Salz- oder Schwefelsäure abgeschiedenen Säure stimmen völlig mit der Chloranilsäure und dem chloranilsauren Kali Erdmann's überein. Nahm ich jedoch zu concentrirte Kalilauge oder erhitzte ich zu stark, wie ich es im Anfange that, so bekam ich keine Krystalle, sondern nur einen amorphen Bodensatz; auch liess sich dann durch Säuren kein krystallinischer Niederschlag erzielen. Nachdem ich jedoch die Cautelen kannte, misslang mir nie wieder der Versuch, selbst wenn ich unreines Chloranil nahm.

Dieses Verhalten zu Aetzkali, so wie das zu Ammoniak, welches ich gleich anführen werde, vergewisserten mich, dass ich es nur mit Chloranil zu thun hätte.

Löste ich einen Theil meines Präparates unter Erwärmen in wässerigem Ammoniak, was leicht und ohne Gasentwickelung geschah, so stellte die Lösung eine braunrothe Flüssigkeit dar, aus welcher sich beim Erkalten kleine, unansehnliche, unter dem Mikroskop aber deut-

liche, braune Nadeln absetzen. Diese Krystalle, welche nichts Anderes als Chloranilammoniak (*Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. XXII. S. 288*) waren, lösten sich in Wasser wieder mit purpurrother Farbe auf. Zu dieser Lösung, so wie auch zu der Mutterlauge von den Chloranilammonkrystallen setzte ich sodann nach und nach verdünnte Schwefelsäure, wobei ich aber die Gefässe vorsichtig mit kaltem Wasser abkühlte. Nach einigem Stehen erhielt ich Kryställchen von Chloranilam, die tief schwarz waren, und die ich durch Umkrystallisiren reinigte.

Diese letzteren Eigenschaften waren nun der evidenteste Beweis dafür, dass ich Chloranil vor mir hatte, welches aus Phenylsäure entsteht, und welches Erdmann zuerst aus Indigo dargestellt hat. Denn das von von Gorup-Besanez bereitete Hexachlorxylon dürfte diese krystallinischen Verbindungen nicht liefern, sondern nur harzige, amorphe Massen. Berücksichtigt man aber die Vorsichtsmassregeln, welche man zur Darstellung dieser Verbindungen anwenden muss, so wird man einsehen, dass das fragliche Hexachlorxylon doch weiter nichts als unreines Chloranil gewesen sein kann und in Folge dessen die Reactionen nicht so deutlich geben konnte. Jedenfalls hat auch von Gorup-Besanez beim Kalisalz zu concentrirte Kalilauge und zu hohe Temperaturen angewandt, denn er erwähnt nichts davon, dass er verdünnte Lauge benutzt habe (*Annal. d. Chem. LXXXVI. S. 239*). Zu der Lösung in Kalilauge setzte er dann gleich Säure zu, und in Folge dessen bekam er nur einen amorphen harzigen Niederschlag. Ich habe zu wiederholten Malen jene Versuche angestellt, aber stets gefunden, dass man nur aus der Lösung der reinen Krystalle von chloranilsaurem Kali die Chloranilsäure abscheiden kann, nie aber aus Mutterlaugen. Ueber die Einwirkung von Ammoniak äussert sich von Gorup-Besanez nur ganz kurz, indem er sagt: „Ammoniak verhält sich ganz ähnlich (NB wie Kali)."

Dass er mit Ammoniak keine Krystalle erhalten hat,

glaube ich auch noch eher, da zu der Darstellung von Chloranilammon und Chloranilam noch grössere Vorsicht und auch ganz reine Präparate nöthig sind.

Zum Schluss meiner Untersuchungen stellte ich noch eine Chlorbestimmung an, denn diese war ja in vorliegendem Falle, da beide Körper, Chloranil und Hexachlorxylon schon analysirt waren, vollständig massgebend. War mein Präparat, wie ich vermuthe, Chloranil $C^{12}Cl^4O^4$, so musste der Chlorgehalt berechnet 57,72 Proc. betragen, wäre es aber Hexachlorxylon $C^{26}Cl^6H^6O^6$, so dürfte es nur 50,35 Proc. Chlor enthalten. Ich nahm deshalb 0,531 Grm. Substanz, die ich vorher so lange unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure hatte stehen lassen, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, und verbrannte sie mit Aetzkalk.

Die verbrannte Substanz in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab 1,22 Grm. Chlorsilber, welches 0,302 Grm. oder 56,87 Proc. Chlor entspricht. Dies war also der sicherste Beweis dafür, dass meine Substanz nur Chloranil sein konnte, denn die unbedeutende Chlorprocentdifferez desselben mit dem Chloranil beruht jedenfalls nur darauf, dass ich mein Chloranil nicht sublimirt hatte, wobei stets noch ein wenig Kohlenstoff zurückbleibt.

Ist aber das Endproduct, welches aus dem Holztheerkreosot bei der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entsteht, Chloranil, so ist hierdurch auch der beste Beweis geliefert, dass alles Kreosot nur eine mehr oder minder unreine Phenylsäure ist, da diese durch obige Behandlung Chloranil liefert. Dass von Gorup-Besanez kein Chloranil erhalten hat, kann er noch nicht als Gegenbeweis aufführen, denn es liegt hier die Vermuthung zu nahe, dass er jedenfalls die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali nicht lange genug fortgesetzt hat und er so nur ein Gemisch von Chloranil und Bi- oder Trichlorcarbolsäure, oder möglicherweise von Chloranil mit Bichlorchinon erhalten hat. Hieraus erklärt

sich dann auch der etwas geringere Chlorgehalt, und der niedrigere Sublimationspunct seines Präparates gegenüber dem des Chloranils, während sonst die äusseren Eigenschaften ungemein viel Aehnlichkeit zeigten. Eben so erklärt sich auch daraus der Wasserstoffgehalt, da letztere Körper eben wasserstoffhaltig sind. Jene kleinen Fehler haben es jedenfalls veranlasst, dass von Gorup-Besanez keine krystallinischen Kali- und Ammoniakverbindungen mit seinem Präparate erhalten konnte, wie ich schon oben erwähnt habe.

Wie nun auch diese meine Versuche ausgefallen sein mögen, so liefern sie doch wohl einen Beweis dafür, dass die Namen Kreosot und Hexachlorxylon aus der Reihe der chemischen Körper gestrichen werden müssen, wenn sie auch nicht verhindern sollen, den im Handel vorkommenden Artikel unter der Bezeichnung Kreosot fortbestehen zu lassen. Für den Chemiker ist jedoch das sogenannte Kreosot nichts Anderes als Phenylsäure, die noch nicht ganz rein, und insbesondere in Folge eines kleinen Wassergehaltes im flüssigen Zustande sich befindet *).

Ueber einen neuen rothen Farbstoff aus der Faulbaumrinde.

Vor zwölf Jahren machte Professor Buchner der k. Akademie eine Mittheilung **) über einen von ihm in der Rinde von *Rhamnus Frangula* entdeckten gelben und flüchtigen Farbstoff, den er *Ramnoxanthin* genannt habe. Er wurde auf diesen Farbstoff aufmerksam gemacht durch seine Eigenschaft, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach zu verflüchtigen. Weisses Papier, worin die genannte Rinde eingewickelt ist, färbt sich mit

*) Die Untersuchungen von H. Hlasiwetz über Buchentheer-Kreosot, Ann. d. Ch. u. Pharm. 1858, Bd. CVI. S. 339—385, haben aber ergeben, dass daraus ein Körper $C^{16}H^{10}O^{4}$, das Kreosol, abscheidbar ist. D. Red.

**) Bulletin der k. bayer. Akademie der Wissenschaften. 1853, No. 25.

der Zeit deutlich gelb und die innere Fläche der Rinde (Wurzelrinde) bedeckt sich mit einer Menge prächtiger, goldgelber und seidenartig glänzender Kryställchen, die man besonders gut mit dem Vergrösserungsglase wahrnehmen kann.

Trotz dieser Flüchtigkeit des Rhamnoxanthins ist es doch nicht gelungen, eine zum näheren Studium genügende Menge desselben im sublimirten Zustande darzustellen. In grösserer Menge und zwar in Form eines gelben Pulvers kann man den Farbstoff erhalten durch Verdampfen des alkoholischen oder ätherischen Auszuges aus der Faulbaumrinde und weitere Reinigung des aus den concentrirten Auszügen sich ausscheidenden Rhamnoxanthins. Da ihm aber diese Darstellungsweise auf nassem Wege keine Gewähr für die vollkommene Reinheit des Farbstoffes darzubieten schien, so kehrte er wieder zum Versuche der Sublimation zurück. Auf nassem Wege dargestelltes Rhamnoxanthin wurde, mit Quarzsand gemengt, in einem mit einer mattgeschliffenen Glasplatte bedeckten Glase auf einen geheizten Ofen gestellt und dort während der Wintermonate sich selbst überlassen. Zuerst sublimirten langsam und in geringer Menge goldgelbe Krystallblättchen von Rhamnoxanthin, aber später erschienen anstatt dieser gelbrothe oder morgenrothe, ein lockeres Sublimat bildende nadelförmige Prismen des neuen Farbstoffes.

Dieser gelbrothe Farbstoff, dessen Bildung er schon in seiner früheren Mittheilung angedeutet hat, ist offenbar ein Product der Zersetzung des Rhamnoxanthins unter dem Einflusse der Wärme. Er zeigt in seinem Aussehen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin (Krapproth), dass er davon kaum unterschieden werden kann *). Dass er aber mit diesem nicht identisch ist, beweist schon seine leichtere Löslichkeit in Alkohol und die Eigenschaft dieser Lösung, auf Zusatz von Alkalien

*) Auch mit dem Nucin, dem sublimirbaren rothgelben Farbstoff der Wallnussschalen, besitzt er grosse Aehnlichkeit.

Digitized by Google

intensiv kirschroth oder johannisbeerroth gefärbt zu werden, während die Auflösung des Alizarins dadurch bekanntlich eine purpurrothe, bei reflectirtem Lichte violett erscheinende Färbung annimmt.

Buchner hofft bald Näheres über die Eigenschaften dieses Farbstoffes berichten zu können.

Zum Nachweis des Morphiums;

von

A. Fröhde.

Die Reactionen des Morphiums scheinen zu beweisen, dass hierbei das Morphium sich oxydirt, während die die Oxydation bewirkende Substanz reducirt wird. Es geht dies namentlich aus der Reaction der Jodsäure auf Morphium hervor, welche bekanntlich zu Jod reducirt wird, durch dessen Nachweis mittelst Amylum die Base constatirt werden kann. Es steht daher zu erwarten, dass noch andere oxydirende und zugleich der Reduction fähige Mittel ausser Salpetersäure, Manganhyperoxyd und Chromsäure mit Morphium Reactionen geben werden.

Dies ist auch der Fall und namentlich giebt die Molybdänsäure eine sehr empfindliche und wohlcharakterisirte Reaction auf Morphium.

Man kann hierbei das Morphium in schwefelsaurer Lösung oder in fester Form anwenden.

Löst man Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure und tröpfelt diese Lösung zu geringen Mengen von Morphium, das an Essigsäure, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden oder auch ungebunden sein kann, so entsteht eine prächtige violette Färbung, welche später in Blau, dann in Schmutziggrün übergeht; zuletzt wird die Lösung beinahe farblos. Dies gilt von den kleinsten Spuren von Morphium und man kann so kaum bemerkbare Stäubchen der Base entdecken,

indem an der Stelle, wo solche liegen, durch Zusatz eines Tropfens molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure eine schön violette Färbung entsteht. Bei deutlicheren Mengen von Morphium, namentlich bei der salzsauren Verbindung, geht die violette Farbe in Schwarzgrün oder Olivengrün, an einzelnen Stellen in ein schönes Grasgrün über. Besonders erhält man die verschiedenen Farben, wenn man die Schwefelsäure allmälig auf die einzelnen Morphiumstückchen fliessen lässt oder auch festes molybdänsaures Natron und Morphium mit concentrirter Schwefelsäure tropfenweise begiesst.

Die molybdänsäurehaltige Schwefelsäure erhält man, indem man molybdänsaures Natron in concentrirter Schwefelsäure löst. Die Lösung darf weder zu viel Molybdänsäure noch zu wenig enthalten; im ersteren Falle geht die violette Färbung sehr schnell in die blaue über, im letzteren verliert die Reaction an Empfindlichkeit. Es genügen circa 5 Milligrm. molybdänsaures Natron auf das Cubikcentimeter Schwefelsäure.

Löst man Morphium in Schwefelsäure und bringt auf 1 Tropfen dieser Lösung 1 Tropfen molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure, so entsteht eine violettrothe Färbung in kurzer Zeit. 4 Milligrm. essigsaures Morphium wurden in 1 C.C. Schwefelsäure gelöst; von dieser Lösung gaben Tropfen, mit eben so viel molybdänhaltiger Schwefelsäure zusammengebracht, deutliche Reactionen.

Bringt man die schwefelsaure Lösung des Morphiums auf feste salpetersaure Salze, so bildet sich nach einiger Zeit eine blutrothe Zone um das salpetersaure Salz. Es zeigen diese Zone besonders deutlich Kali-, Natron-, Silber-, Quecksilber-Salpeter, aber auch salpetersaurer Baryt, Strontian, salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak u. s. w. Diese Reaction ist nicht ganz so empfindlich, wie jene mit Molybdänsäure auf Morphium in fester Form. Bringt man zu der Lösung von salpetersaurem Kali, Natron, Silber, Quecksilberoxydul oder Oxyd von der Lösung des Mor-

phiums in Schwefelsäure, so entstehen je nach der Concentration violettrothe, braunrothe oder braungelbe Färbungen. Nimmt man von jedem der beiden Reagentien immer nur Tropfen, so kann man mit einer geringen Menge Morphium sehr viele Reactionen ausführen. Ferridcyankalium und Nitroprussidnatrium geben ebenfalls, fest oder gelöst, violett- oder blutrothe Zonen oder Färbungen.

Ebenso erhält man auch mit Zinnoxyd, das mit einer Lösung von Morphium in Schwefelsäure betupft wird, eine violettrothe Zone. Es wird diese Reaction nicht etwa durch einen Gehalt des Zinnoxyds an salpetersaurem Ammoniak hervorgerufen, denn auch geglühtes Zinnoxyd bewirkt dieselbe Erscheinung.

Die übrigen Basen in dieser Weise und namentlich mit Molybdänsäure zu prüfen, behalte ich mir so lange vor, bis ich im Besitz sämmtlicher Basen bin.

Ueber eine volumetrische Bestimmung des Chinins in Arzneien;

von

Dr. X. Landerer.

Das für den Orient so hochwichtige Heilmittel, das Chinin, wird je nach Umständen in Pulver- oder Pillenform, so wie auch in Auflösung und in Latwergen-Form verordnet, und im Fall dasselbe äusserlich angewendet werden soll, in Salbenform. Dass das Quantum des Chinins, welches in der Arznei enthalten sein soll, einzig und allein von der Redlichkeit und Gewissenhaftigkeit des Apothekers abhängt, ist begreiflich. Es kommen sehr viele Fälle vor, wo es sich darum handelt, die Quantität des in einer Arznei enthaltenen Chinins zu bestimmen, eine Untersuchung, die in der Praxis mit nicht wenigen Schwierigkeiten verbunden ist. Der Zweck gegenwärti-

ger Zeilen ist nun der, auf die für Griechenland höchst wichtige Frage: Wie und auf welche Weise lässt sich das Quantum Chinin in den verschiedenen Arzneiformeln bestimmen? die allgemeine Aufmerksamkeit zu lenken. Vom theoretischen Standpuncte aus betrachtet, sollte man glauben, dass solches nicht schwer sei; jedoch in der Wirklichkeit verhält es sich anders. Hat man es mit einer Auflösung des Chinins zu thun, so lässt sich das in einer Säure aufgelöste Chinin mittelst Ammoniak oder Tannin aus derselben fällen und volumetrisch bestimmen. Nehmen wir jedoch den Fall einer Bestimmung des Chinins in Pillen und Pulvern und aus Electuarien mit Extracten, Eisensalzen, Chinapulver u. s. w. Wie lässt sich aus solchen dasselbe ausziehen und die Menge bestimmen? Ich habe über diesen wichtigen Gegenstand viele Untersuchungen angestellt, jedoch gefunden, dass die quantitative Bestimmung des Chinins mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, die sich in der Praxis zeigen. Eben so schwierig ist es in *Clysmata*, die z. B. mit *Vitell. Ovi* bereitet werden, und in Salben zu ermitteln. Zum Wohle der Menschheit wird um Berücksichtigung dieser wichtigen Angelegenheit gebeten.

Notizen zu Volksheilmitteln im Orient;

von

Demselben.

Die *Splenitis chronica* in Folge von vernachlässigten Wechselfiebern ist eine Krankheit, an der Tausende von Menschen Jahre lang leiden und wogegen alle Medicamente nutzlos angewendet werden. Das Volk nennt diese Krankheit *Splina*. Um dieselbe zu heben, nehmen die Landleute zu folgendem Heilmittel ihre Zuflucht. Es werden Hühnereier in Citronensaft oder zur Zeit der Weintrauben in den Saft der unreifen Trauben, den man

im Oriente *Aguridas* nennt (von ἄγουρον, unreif) gelegt und so lange darin liegen gelassen, bis sich die *Testa ovi* vollkommen aufgelöst hat. Diese Lösung, welche natürlich *Citras Calcariae* oder *Malas Tart. Calcariae* enthält, wird vom Patienten sehr häufig getrunken und soll sehr gute Wirkungen bei dieser Krankheit besitzen.

Die *Testae Struthionis* finden sich auf allen orientalischen Bazars in Alexandrien, Kairo, Konstantinopel, und auch in Griechenland. Diesen Eierschalen werden Heilkräfte zugeschrieben gegen *Blenorrhoea urethrae* und sie werden im feingepulverten Zustande in grossen Dosen genommen. Zu gleicher Zeit muss der Patient *Asymoneron* im verdünnten Zustande trinken, worunter sehr verdünnte Salpetersäure zu verstehen ist, ein Wort, das aus *Asymi*, Silber, und *Neron*, Wasser, zusammengesetzt ist, mithin Silberwasser, weil es Silber aufzulösen im Stande ist.

Notiz zu Verfälschungen.

Der Trieb, Alles zu verfälschen, nimmt in Griechenland immer mehr überhand, kein Kunst-, kein Naturproduct existirt, ohne verfälscht zu sein. Als Beitrag zu einer früheren Notiz führe ich noch Folgendes an: Für eine Kirche wurden Kerzen aus reinem Wachs bestellt. Da die abgegebenen Kerzen sehr rauchten und qualmten, so wurde diese Sache der Polizei angezeigt und eine Untersuchung der verdächtigen Kerzen angeordnet. Es fand sich, dass alle diese Kerzen aus Paraffin mit vegetabilischem Wachs bestanden. Der Wachshändler und Kerzengiesser wurde zu einer Geldstrafe verurtheilt.

Dr. X. Landerer.

Ueber die Zusammensetzung der Manganerze und das specifische Gewicht derselben und der Manganoxyde überhaupt;

von

C. Rammelsberg *).

Der Grund, weshalb das natürliche Manganoxyd, der Braunit, nicht die Form des Eisenoxyds (Eisenglanzes), und das natürliche Manganoxydoxydul, der Hausmannit, nicht die des Eisenoxydoxyduls (Magneteisens) hat, wird entweder in der Heteromorphie der Oxyde oder in ihrer Constitution gesucht, insofern

der Braunit $= MnO, MnO^2$

der Hausmannit $= 2\,MnO, MnO^2$

gedacht wird. Hermann hat diese letztere Ansicht vertheidigt und G. Rose hat ihr kürzlich ebenfalls den Vorzug gegeben **). Das Verhalten des Braunits und des Hausmannits gegen Salpetersäure ist ganz gleich dem des künstlich dargestellten Manganoxyds und Oxydoxyduls; alle diese Körper zerlegen sich in Manganoxydul, welches sich auflöst, und in Manganhyperoxyd, welches zurückbleibt. Es ist aber einleuchtend, dass hierin kein Beweis für die Constitution beider Oxyde liegt, da das (künstliche) Manganoxyd sich direct mit Säuren (z. B. Schwefelsäure) zu Salzen verbindet.

Ob Braunit und Hausmannit Verbindungen von Oxydul und Hyperoxyd sind, wird sich factisch entscheiden lassen, sobald der eine oder der andere Bestandtheil theilweise durch einen isomorphen Körper vertreten wird, weil es dann nur einer genauen Bestimmung der relativen Mengen von Mangan und Sauerstoff in der Verbindung bedarf, um die Hypothese zu prüfen.

Das reine Manganoxyd †) besteht, wenn man will, aus:

---

*) Im Separatabdruck aus Poggend. Annal. 1865. Bd. 124. No. 4. vom Herrn Verfasser eingesandt. B.

**) Poggend. Annal. Bd. 121. S. 318.

†) Das Atomgewicht des Mangans ist hier = 27 genommen, obwohl es von Vielen = 27,5 gesetzt wird.

Manganoxydul....	89,74	= 20,52	Sauerstoff
Sauerstoff........	10,26		
	100		

oder aus

Manganoxydul....	44,87	= 10,26	„
Manganhyperoxyd	55,13	= 20,52	„
	100.		

In ihm ist der Sauerstoff des Manganoxyduls genau doppelt so gross, als der übrige Sauerstoff, welchen man bei der Analyse in verschiedener Art, z. B. durch sein Aequivalent Chlor bestimmt.

Angenommen nun, der Braunit sei $= MnO, MnO^2$ und ein Theil des MnO sei durch 4,87 Proc. Baryt ersetzt, so besteht er aus

		Sauerstoff	
Baryt............	4,87	0,50	9,98
Manganoxydul.....	41,47	9,48	
Manganhyperoxyd..	53,66		19,96

Da 53,66 MnO^2 = 43,68 MnO sind, welche 9,98 Sauerstoff enthalten, und 9,48 + 9,98 = 19,46, so verhält sich der Sauerstoff des Manganoxyduls zu dem übrigen = 19,46 : 9,98 = 1,95 : 1 = 2 : 1,03 statt = 2 : 1.

Oder der Braunit enthalte 7,22 Proc. Kieselsäure, welche Manganhyperoxyd vertritt, so wird er bestehen aus:

		Sauerstoff	
Manganoxydul.....	46,27		10,58
Manganhyperoxyd..	46,51	17,31	21,16
Kieselsäure........	7,22	3,85	

Da 46,51 MnO^2 = 37,86 MnO sind, welche 8,65 Sauerstoff enthalten, und 10,58 + 8,65 = 19,23, so verhält sich der Sauerstoff des Manganoxyduls zu dem übrigen = 19,23 : 8,65 = 2,22 : 1 statt = 2 : 1.

Wären Baryt oder Kieselsäure blosse Beimengungen, so könnten sie das Verhältniss 2 : 1 nicht ändern.

Ganz ähnlich würde es beim Hausmannit sein, bei welchem, wenn er lediglich MnO, $Mn^2O^3 = 2MnO, MnO^2$

$= 3\,MnO + O$ wäre, jenes Verhältniss $= 3:1$ sein und durch ein anderes RO oder RO^2 in ähnlicher Weise geändert werden würde.

Nun ist es allerdings eine Thatsache, dass im Braunit und Hausmannit häufig Baryt gefunden wird, im ersteren, wie wir weiterhin sehen werden, auch Kieselsäure, und es bedarf daher nur einer genauen Untersuchung, ob hierbei die normalen Sauerstoffverhältnisse nicht obwalten. Im Psilomelan treffen wir allerdings oft viel Baryt oder Kali, selbst andere Monoxyde, auch häufig Wasser und es giebt die amorphe Beschaffenheit dieses Minerals keine Gewähr für seine constante Mischung, wenn auch zugegeben werden muss, dass jene Basen sich in chemischer Verbindung mit irgend einem Oxyde des Mangans befinden.

Im Nachfolgenden habe ich einige Versuche über die Zusammensetzung der Manganerze beschrieben, welche dazu dienen sollten, die Frage über die Constitution zu entscheiden.

I. Braunit.

Braunit von Elgersburg bei Ilmenau. Von ihm ist nur eine Analyse, nämlich von Turner, bekannt*).

Nach Turner hinterlässt er beim Auflösen nur Spuren einer kieseligen Substanz. Er bestimmte den kleinen Gehalt an Wasser und an Baryt und glühte eine Probe in Wasserstoffgas, wonach der Braunit enthält:

Manganoxydul	86,95	= 19,88	Sauerstoff
Sauerstoff....	9,85		
Baryt........	2,25	= 0,235	"
Wasser......	0,95		
	100.		

Hier ist der Sauerstoff des Manganoxyduls und der Rest $= 2{,}018 : 1 = 2 : 0{,}99$.

Wie man hieraus sieht, widerspricht Turner's Ana-

*) Poggend. Annal. Bd. 14. S. 221.

lyse der Vorstellung, der Baryt sei ein Vertreter des mit Manganhyperoxyd verbundenen Manganoxyduls.

Wenn man annimmt, dass die 0,95 Wasser mit 8,22 Manganoxyd zu 9,17 Manganit verbunden seien, so bleiben für den Braunit

Manganoxydul	79,59	= 18,19 Sauerstoff
Sauerstoff....	8,99	
Baryt........	2,25	

Dann ist obiges Sauerstoffverhältniss = 2,023 : 1, mithin der Hypothese noch weniger günstig.

Ich habe den Braunit von demselben Fundorte untersucht, kleine Krystalle, auf einer krystallinisch körnigen Masse aufgewachsen, und war sehr erstaunt, zu sehen, dass selbst die reinsten Krystalle beim Auflösen flockige oder gelatinöse Kieselsäure hinterlassen, von der sich auch etwas in der Flüssigkeit aufgelöst befindet, und durch Abdampfen derselben zur Trockne und Wiederauflösen in saurem Wasser erhalten wird. Auch Baryt fand sich immer, jedoch weniger als Turner angiebt. Die Quantitäten beider waren:

	Kieselsäure	Baryt
in ausgesuchten Krystallen...	7,44	0,23
	8,51	0,25
in der ganzen Masse.......	7,71	0,54
	8,55	
	8,61	

Im scharf getrockneten Zustande verliert dieser Braunit beim Glühen noch ein wenig Wasser. Ausser Baryt und Kalk enthält er keine anderweitige fremde Basen.

Die Zusammensetzung wurde in folgender Art bestimmt:

1. Ein Theil wurde bei 150° bis 180° getrocknet, wobei 0,15 Proc. hygroskopisches Wasser fortgingen.

2. Ein anderer wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Kieselsäure durch Abdampfen etc. geschieden, aus dem Filtrat der Baryt gefällt, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Essigsäure sauer gemacht

und mit Chlor gesättigt. Nachdem Ammoniak in schwachem Ueberschuss hinzugefügt worden, wurde das Ganze gekocht und aus dem manganfreien Filtrat der Kalk gefällt.

3. Ein Theil des (getrockneten) Pulvers verlor beim Glühen 2,91 Procent.

4. Ein anderer wurde in einem Platinrohr im Wasserstoffstrome stark geglüht. Zwei Versuche gaben übereinstimmend 9,22 Procent Verlust. Der Rückstand war schön grün, hielt sich unverändert an der Luft und entwickelte kein Chlor mit Chlorwasserstoffsäure, so dass alles Mangan zu Oxydul reducirt sein musste.

5. Die Sauerstoffbestimmung erfolgte ausserdem durch die volumetrische Jodprobe, welche 8,08 Proc. ergab.

Der Mangangehalt ergiebt sich am genauesten aus der Differenz.

Den Versuchen zufolge enthalten 100 Theile getrockneten Minerals:

		Sauerstoff	
Manganoxydul...	80,94	= 18,50	
Sauerstoff.......	8,08		
Kalk...........	0,91	0,26	0,30
Baryt...........	0,44	0,04	
Kieselsäure.....	8,63		4,60
Wasser.........	1,00		
	100.		

Da $\frac{18,5}{2} = 9,25$ sind, so fehlt es an Sauerstoff, wenn die Kieselsäure etc. neben reinem Manganoxyd vorhanden wären. Die volumetrischen Sauerstoffproben, welche ich zu verschiedenen Zeiten mit diesem Braunit gemacht habe, ergaben wohl mitunter etwas grössere Zahlen, doch höchstens 8,5 Proc., also noch immer $^3/_4$ Proc. zu wenig, und ich lege dem fast um $^1/_2$ Proc. kleineren Werthe von 8,08 einen höheren Grad von Genauigkeit bei. Auch kann man die scheinbare Uebereinstimmung von 9,25 Proc. und den Resultaten des Glühens in Wasserstoff (9,22) nicht als beweisend ansehen, weil der Braunit beim Glü-

hen etwas Wasser verliert, dessen Menge in der letzten Zahl enthalten ist.

Da nun der Sauerstoff des Manganoxyduls und der ausserdem vorhandene sich = 18,5 : 8,08 = 2,3 : 1 = 2 : 0,87 verhalten, so erscheint es allerdings annehmbar, ihn als

$$\left.\begin{matrix}MnO\\CaO\\BaO\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}MnO^2\\SiO^2\end{matrix}\right.$$

zu betrachten, in welchem Falle er enthalten müsste:

		Sauerstoff	
Kalk	0,91	0,3	10,55
Baryt	0,44		
Manganoxydul	44,84	10,25	
Manganhyperoxyd	44,35	16,5	21,1
Kieselsäure	8,63	4,6	
Wasser	1,00		
	100,17.		

$\frac{16,5}{2}$ = 8,25 Proc. Sauerstoff fällt innerhalb der für dieses Element gefundenen Zahlen, so dass die Annahme dieser Constitution des Braunits allerdings durch die Versuche nicht widerlegt wird.

Dennoch glaube ich die Hypothese, das Manganoxyd des Braunits sei $MnO + MnO^2$, verwerfen zu müssen und den Kieselsäure- und Basengehalt dieses Minerals in einer andern Weise erklären zu können, welche den theoretischen Ansichten über die chemische Constitution besser entspricht und in Analogien ihre Stütze findet. Ehe ich indessen dazu übergehe, will ich bemerken, dass der Manganit, der seine Entstehung sicher solchen Gewässern verdankt, welche das Oxydulcarbonat mittelst freier Kohlensäure aufgelöst enthielten und mit der Luft in Berührung kamen, der Analogie gemäss ebenfalls aus Oxydulhydrat und Hyperoxydhydrat bestehen müsse, wogegen seine Isomorphie mit dem Göthit und Diaspor ganz entschieden spricht.

Es erscheint weit natürlicher, in dem Braunit eine isomorphe Mischung von Manganoxyd und Manganoxydulbisilicat anzunehmen, welchem die kleinen Mengen Kalk und Baryt zugehören. Die Formeln beider Körper:

$$Mn^2O^3 \text{ und } MnO + SiO^2,$$

drücken zwar eine ganz verschiedene Constitution aus, allein beide enthalten genau dieselbe relative und absolute Zahl von Atomen, von Radicalen und Sauerstoff,

$$\left.\begin{matrix} Mn \\ Mn \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right. \text{ und } \left.\begin{matrix} Mn \\ Si \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right.$$

und es ist nur die gewöhnliche dualistische Ansicht von der Constitution der Sauerstoffsalze, welche diejenige beider Körper so verschieden erscheinen lässt. Auch dürfte die analoge Stellung von Mangan und Silicium eine ganz natürliche sein, da schon in der zuvor erwähnten Hypothese die Isomorphie von MnO^2 und SiO^2 vorausgesetzt wurde, hier aber nur darauf hinzuweisen ist, wie das regulär krystallisirende Silicium als isomorph mit den elektropositiven Metallen, also auch mit dem Mangan, betrachtet werden muss. Bei einer andern Gelegenheit *) habe ich zu zeigen gesucht, dass die Isomorphie des Siliciums (Kohlenstoffs) und des Eisens die genügendste Erklärung der Constitution der verschiedenen Arten Roheisen etc. abgiebt; der vorliegende Fall schliesst sich der dort gegebenen Deutung um so mehr an, als Mangan im Roheisen ein fast nie fehlender Bestandtheil ist. Wenn man die Analyse des Braunits in dieser Weise berechnet, so hat man:

			Sauerstoff
Kieselsäure	8,63		4,6
Manganoxydul	8,75	2,0	2,3
Kalk	0,91	0,3	
Baryt	0,44		
Manganoxydul	72,19		16,5
Sauerstoff	8,08		
Wasser	1,00		
	100.		

*) Monatsbericht der Akad. der Wiss. zu Berlin, 1863, S. 188.

Der berechnete Sauerstoffgehalt ist genau so gross wie bei der früheren Annahme.

Der Braunit ist mithin eine isomorphe Mischung von Manganoxyd und Manganoxydulsilicat und der im vorliegenden Fall untersuchte würde durch

$$MnO, SiO^2 + 3 Mn^2O^3 = \left.\begin{matrix} {}^7/_8\ Mn \\ {}^1/_8\ Si \end{matrix}\right\}^2 O^3$$

zu bezeichnen sein, insofern er dann enthalten müsste:

	Kieselsäure	10,03
	Manganoxydul	81,94
	Sauerstoff	8,03
		100
oder	Kieselsäure	10,03
	Manganoxydul	11,70
	Manganoxyd	78,27
		100.

Wenn man den Gehalt an Kieselsäure und an Manganoxyden in dieser Art erklärt, so tritt der Braunit in dieselbe Beziehung zum Manganoxyd, wie das Titaneisen zum Eisenglanz, denn es ist, wie ich glaube, durch meine Untersuchungen der verschiedenen Titaneisen die Ansicht Mosander's bestätigt worden, dass man es hier meistens mit

$$\left.\begin{matrix} FeO \\ MgO \end{matrix}\right\} TiO^2 + n Fe^2O^3 = \left.\begin{matrix} Fe \\ Ti \\ Mg \end{matrix}\right\}^2 O^3$$

zu thun hat, die Titansäure hier also dieselbe Rolle spielt, wie die Kieselsäure im Braunit. Hier fand aber die Isomorphie ihre directe Bestätigung durch das Vorkommen von Titaneisen, welches kein Eisenoxyd enthält und dennoch die Form des Eisenglanzes hat, also

$$FeO, TiO^2 = \left.\begin{matrix} {}^1/_2\ Fe \\ {}^1/_2\ Ti \end{matrix}\right\}^2 O^3 \text{ (Crichtonit, Kibdelophan)}$$

oder

$$FeO, TiO^2 + MgO, TiO^2$$

$$= \left.\begin{matrix} {}^1/_4\ Fe \\ {}^1/_2\ Ti \\ {}^1/_4\ Mg \end{matrix}\right\}^2 O^3 \text{ (T. von Laytons Farm)}$$

ist.

Braunit von St. Marcel in Piemont. Durch Haidinger und Descloizeaux ist die Krystallform dieses Minerals als die des Braunits bestimmt worden, nachdem man es früher als Marcelin oder Heteroklin für ein Manganoxydsilicat gehalten hatte.

Damour's Analyse beweist, dass das Mineral von St. Marcel ganz so zusammengesetzt ist, wie der Braunit aus Thüringen, nur ist ein Theil Mangan durch Eisen ersetzt. Es enthält nämlich 52,94 Mangan und 8,04 Eisen, welche sich folgendermassen vertheilen:

			Sauerstoff
Kieselsäure....	10,24		5,46
Manganoxydul	8,79	2,01	
Eisenoxydul....	1,30	0,29	2,73
Kalk..........	1,14	0,33	
Magnesia......	0,26	0,10	
Manganoxyd...	66,68	20,52	
Eisenoxyd.....	10,04	3,01	
	98,45		

$\frac{20,52}{3}$ sind = 6,84, während 7,2 Sauerstoff gefunden sind. Das Ganze ist

$$\left.\begin{matrix}MnO\\FeO\\CaO\\MgO\end{matrix}\right\} SiO^2 + 3 \left\{\begin{matrix}Mn^2O^3\\Fe^2O^3\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}Mn\\Fe\\Si\end{matrix}\right\}^2 O^3$$

II. Hausmannit.

Die reine Verbindung Mn^3O^4 besteht entweder aus

Manganoxydul	92,92	= 21,24	Sauerstoff
Sauerstoff....	7,08		
	100		

oder, gemäss der Formel $2\,MnO, MnO^2$ aus

Manganoxydul....	61,95
Manganhyperoxyd	38,05
	100.

Hausmannit von Ilfeld. Von einem solchen rührt Turner's Analyse her, welche gegeben hatte

Sauerstoff	0,215			
Manganoxydoxydul	98,902	=	Sauerstoff	7,002
			Manganoxydul	91,900
Baryt	0,111			
Kieselsäure	0,337			
Wasser	0,435			
	100.			

Hier kommen also auf 92,92 Manganoxydul 7,297 Sauerstoff, 0,217 mehr als im Oxydoxydul, oder das Verhältniss des Sauerstoffs im Oxydul zu jenem ist = 21,24 : 7,297 = 2,91 : 1 statt 3 : 1. Dennoch wäre es zwecklos, die Analyse nach der Formel $2\,RO, RO^2$ zu berechnen, da die Mengen von Baryt und Kieselsäure zu gering sind und der Wassergehalt auf eine Beimischung von Manganit hindeutet.

Hausmannit von Ilmenau. Von dieser Abänderung habe ich schon früher eine Untersuchung mitgetheilt *). Kürzlich habe ich dieselbe an reinen Krystallen wiederholt, aber auch hierbei haben sich nur sehr kleine Mengen anderweitiger Bestandtheile ergeben.

Kieselsäure	Baryt
0,19 Proc.	0,15 Proc.
0,91 „	0,60 „
0,60 „	0,14 „

Der Glühverlust betrug etwa 0,5 Proc.; als aber das Pulver zuvor bei 130⁰ getrocknet worden, blieb sein Gewicht beim Glühen dasselbe.

Die volumetrische Sauerstoffbestimmung gab 7,10 Procent, fast genau mit der Rechnung stimmend, so dass auch diese Abänderung die Frage über die Constitution nicht entscheidet.

Hausmannit von Filipstad in Wärmland. Dieses neue Vorkommen hat G. Rose zuerst beschrieben **);

---

*) Handbuch der Mineralchemie, S. 178.
**) a. a. O.

die ganze Masse besteht aus kleinen Krystallen, welche in Kalkspath eingewachsen sind. Entfernt man diesen durch Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure, so sieht man, dass ein wenig gediegen Kupfer und eine glimmer- oder talkähnliche Substanz beigemengt sind. Es sind Combinationen des Hauptoctaëders 0 und des dreifach stumpferen $\frac{0}{3}$. An jenem fand ich den Winkel in den Endkanten 106° 12′, in den Seitenkanten 117° 6′.

Beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure bleibt ein kleiner Rückstand in Form weisser Blättchen, in einem Versuche 1,61 Proc., in einem zweiten 0,48 Proc.

Der Sauerstoffgehalt war:

6,96 Proc., volumetrisch bestimmt,
6,94 „ in Form von Kohlensäure aus Oxalsäure bestimmt

Mittel 6,95 Proc.

Der Barytgehalt war = 0,10 und 0,16 Proc.

Sauerstoff......	6,95	
Manganoxydul	92,12 *)	= 21,056 Sauerstoff
Baryt.........	0,13	
Kalk..........	0,14	
Magnesia......	0,41	
Wasser.......	0,34	
	100,09	

nach Abzug des Rückstandes, dem wahrscheinlich auch Magnesia und Wasser angehören. Da $\frac{21,05}{3} = 7,01$, so sind 0,06 Proc. Sauerstoff weniger gefunden, als die Rechnung verlangt.

Also ist auch bei diesem Hausmannit die Menge der übrigen Bestandtheile zu gering, um die Frage zu Gunsten der Formel $2\,MnO, MnO^2$ entscheiden zu helfen.

Anhangsweise mögen hier einige Versuche mit Manganit und Pyrolusit Platz finden.

*) Mittel aus zwei Versuchen.

Schön krystallisirter Manganit von Ilfeld enthielt keine Spur Baryt und nur eine unwägbare Menge Kieselsäure. Er lieferte:

			Sauerstoff
Manganoxydoxydul 86,39	= Oxydul	80,27	18,35
Sauerstoff		9,14	
Wasser		10,40	9,24
		99,81	

während die Rechnung erfordert:

Oxydoxydul 86,59 =	Oxydul	80,47
	Sauerstoff	9,19
	Wasser	10,34
		100.

Pyrolusit. Ich habe mich auf die harte krystallisirte Abänderung von Platten in Böhmen (Polianit) beschränkt, die schon Plattner als sehr rein erkannt hat. Sie ist frei von Kieselsäure und Erden, und gab:

				Sauerstoff
Oxydoxydul	86,98	= Oxydul	80,82	18,47
Sauerstoff	19,03 / 18,36	Mittel =	18,69	
			99,51	

während die Rechnung

Oxydoxydul 87,6 =	Oxydul	81,4
	Sauerstoff	18,6
		100

erfordert.

Die Schlussfolgerungen, zu denen die vorstehenden Untersuchungen führen, lassen sich dahin zusammenfassen:

Von den Oxyden des Mangans kennen wir folgende als natürliche Bildungen:

1) Pyrochroït = Manganoxydulhydrat, MnO + aq. Neuerlich zu Pajsberg in Schweden gefunden.

2) Braunit = Manganoxyd, Mn^2O^3, theils rein (oder ziemlich rein) vorkommend (B. von Ilmenau nach Turner)*), theils Kieselsäure in beträchtlicher und we-

*) Vielleicht ist die Vermuthung nicht allzu gewagt, dass Turner die grössere Menge Kieselsäure bei seiner Analyse nicht beachtet habe.

sentlicher Menge enthaltend, und dann als $(Mn + Si)^2O^3$ zu bezeichnen. Während manche Abänderungen, (Ilmenau) eisenfrei sind, enthalten andere (St. Marcel) eine gewisse Menge Eisen an Stelle von Mangan.

3) Manganit = Manganoxydhydrat, $Mn^2O^3 + aq$.

4) Hausmannit = $Mn^3O^4 = MnO + Mn^2O^3$.

5) Pyrolusit = Manganhyperoxyd, MnO^2.

Die bisher bekannten specifischen Gewichte der Manganoxyde sind grossentheils von Haidinger vor ziemlich langer Zeit bestimmt worden. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, diese Wägungen an analysirten Abänderungen zu wiederholen und auch einige künstlich dargestellte Manganoxyde hinzuzufügen.

I. Manganoxydul.

Das hier benutzte Oxydul war aus Oxydoxydul in stärkster Glühhitze in Wasserstoffgas dargestellt und zeigte sich luftbeständig. Beim Glühen an der Luft nahmen 100 Th. 7,5 Sauerstoff auf.

Ist Mn = 27, so sind 100 MnO = 107,62 Mn^3O^4; ist Mn = 27,5, so entsprechen sie 107,51 des letzteren, womit der Versuch übereinstimmt.

Das specifische Gewicht des Präparats wurde *a*, im Platinbecher und *b*, im Fläschchen, in beiden Fällen bei 17° bestimmt und gefunden:

a = 5,081
b = 5,101
Mittel = 5,091.

II. Manganoxydoxydul.

A. Künstlich dargestelltes.

a) sehr helles.......... = 4,674
b) dunkles, aus oxals. M. = 4,720
c) desgl. = 4,761
Mittel = 4,718.

B. Hausmannit.

1) von Ilmenau	a)	= 4,861
	b)	= 4,872
2) von Filipstad	c)	= 4,835
	Mittel	= 4,856.

III. Manganoxyd.

A. Künstliches. Seine Darstellung durch gelindes Erhitzen von kohlensaurem oder oxalsaurem Manganoxydul im Luft- oder Sauerstoffstrom glückt nicht immer. Wurde die Temperatur kaum zum Glühen gesteigert, so war das Resultat im Wesentlichen Oxydoxydul, denn ein derartiges Präparat, obwohl von schwarzer Farbe, verlor beim Glühen nur 0,28 Proc. (anstatt $2^2/_3$ Proc.) und gab bei der volumetrischen Probe nur 7,3 Sauerstoff (anstatt 10,26 Proc.). Wurde es andererseits mit Salpetersäure erhitzt, ohne jedoch zu glühen, so verlor das schwarze Pulver beim Glühen 5,74 Proc. und lieferte 12,39 Proc. Sauerstoff, war folglich ein Gemenge von $3\,Mn^2O^3$ und $2\,MnO^2$, welches die Zahlen 5,84 und 12,5 ergeben würde.

Ich habe deshalb reine, auch oberflächlich nicht veränderte Krystalle von Manganit benutzt. Das Wasser ist in diesem krystallisirten Hydrat so fest gebunden, dass bei 200° gar nichts entweicht. Bei höheren Temperaturen gingen 10,17 Proc. fort, die sich auf 10,4 steigerten als der Boden des Tiegels sehr schwach glühte. Es entspricht dieser Verlust zwar dem Wassergehalt des Manganits (10,34 Proc.), dennoch wurde eine Sauerstoffbestimmung des entwässerten Rückstandes für nöthig gehalten, welche 10,39 Proc. (berechnet 10,26) ergab.

Das specifische Gewicht des auf diese Art dargestellten Manganoxyds fand ich = 4,325.

B. Braunit. Verschiedene Wägungen des krystallisirten B. von Elgersburg gaben die Zahlen:

	4,733
	4,736
	4,762
	4,779
Mittel	= 4,752.

Da der Braunit jedoch 8 Proc. Kieselsäure enthält, so lässt sich sein specifisches Gewicht mit dem der übrigen Manganoxyde eigentlich nicht direct in Vergleich setzen.

IV. Manganoxydhydrat.

Manganit von Ilfeld, schön krystallisirt gab 4,335.

V. Manganhyperoxyd.

a) Pyrolusit, strahliger von Ilmenau...... = 5,013
b) (Polianit) krystallisirt, von Platten..... = 5,005
5,061
Mittel = 5,026.

Mit den älteren Angaben zusammengestellt, sind die specifischen Gewichte mithin:

		R.		
I.	Manganoxydul, künstl. . .	5,091	4,726	Herapath
II.	Oxydoxydul			
	A. Künstlich dargestellt	4,718		
	B. Hausmannit, kryst. . .	4,856	4,722	Haidinger
III.	Oxyd			
	A. aus Manganit.......	4,325	4,323	
	B. Braunit (Elgersburg)	4,752	4,818	Haidinger
	„ (St. Marcel)		4,77	Damour
IV.	Oxydhydrat, Manganit. .	4,335	4,328	Haidinger
V.	Hyperoxyd, Pyrolusit. . .	5,026	4,819	Turner
			4,94	„
			4,88	Breithaupt

Während aus den älteren Wägungen folgen würde, dass das specifische Gewicht der krystallisirten wasserfreien Oxyde des Mangans mit der Zunahme des Sauerstoffs gleichfalls wächst (4,72 — 4,82 — 4,9) ergiebt sich jetzt, dass zwar der Hausmannit ($MnO^{4/3}$) leichter ist als der Pyrolusit (MnO^2), dass aber der Braunit, weil er nicht reines Oxyd ist, wiederum leichter ist als der Hausmannit.

Bei den beiden ersteren verhalten sich die specifi-

schen Gewichte nicht wie die Atomgewichte, oder die Atomvolume sind nicht gleich (sie stehen im Verhältniss von 10 : 11); wollte man aus dem Atomgewicht und dem spec. Gewichte der einen Verbindung das der anderen berechnen, so würde man eine Zahl erhalten, die im einen Fall etwa um $^1/_{10}$ zu gross, im anderen um eben so viel zu klein wäre.

Gerade umgekehrt sieht man bei den nicht krystallisirten Oxyden mit der Zunahme des Sauerstoffs die Dichte abnehmen (5,091—4,718—4,325); aber auch bei ihnen sind die Atomvolume nicht gleich, sondern verhalten sich für MnO, $MnO^{4/3}$ und $MnO^{3/2}$ wie 6,9 : 8 : 9, so dass sich das specifische Gewicht keiner dieser Verbindungen durch Rechnung im Voraus bestimmen lässt.

Ueber das jodsaure Natron-Jodnatrium;

von

Demselben.

Durch Auflösen von Jod in Natronlauge entsteht ein von Mitscherlich*) entdecktes Doppelsalz, welches in sechsgliedrigen, optisch einaxigen Krystallen anschiesst, von Säuren unter Freiwerden von Jod zersetzt wird, und durch Behandlung mit starkem Alkohol in seine beiden Bestandtheile zerfällt. Mitscherlich hatte auf diese Weise 37,1 Proc. jodsaures Natron und 29,2 Jodnatrium erhalten, und demnach die Formel

$$(NaO, JO^5 + Na\,J) + 20\,aq$$

angenommen, welche verlangt:

Jod..........	48,10	
Natrium	8,71	= NaO 11,55
Sauerstoff....	9,09	
Wasser......	34,10	
	100	

*) Poggend. Ann. Bd. XI. S. 162 und Bd. 17. S. 481.

oder	Jodsaures Natron..	37,5
	Jodnatrium	28,4
	Wasser...........	34,1
		100.

Penny *) beschrieb später dasselbe Doppelsalz, erhielt es auch aus den beiden einfachen Salzen, gab ihm aber die Formel:

$$(2\,NaO, JO^5 + 3\,NaJ) + 38\,aq.$$

Endlich hat Marignac **), der die Form der Krystalle ausführlich beschrieb (Mitscherlich hat nur ein sechsseitiges Prisma mit Endfläche beobachtet), aus seinen Analysen dieselbe Formel, jedoch mit 40 At. Wasser, abgeleitet,

$$(2\,NaO, JO^5 + 3\,NaJ) + 40\,aq.$$

Die Berechnung beider Formeln ergiebt:

Penny.

Jod.......	52,45		oder	
Natrium...	9,68	= NaO 13,05	Jods. Natron	33,33
Sauerstoff..	8,08		Jodnatrium..	37,88
Wasser....	28,79		Wasser.....	28,79
	100.			100.

Marignac.

Jod.......	52,65		oder	
Natrium...	9,54	= NaO 12,86	Jods. Natron	32,84
Sauerstoff..	7,96		Jodnatrium..	37,31
Wasser....	29,85		Wasser.....	29,85
	100.			100.

Ich habe mit ziemlich grossen Krystallen folgende Resultate erhalten:

Die mit schwefliger Säure reducirte Auflösung lieferte Jodsilber, entsprechend 52,58 Proc. Jod.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37, S. 202.

**) Ann. d. Mines, V. Sér. XII. Auch Archiv. des sc. phys. et nat. T. XXXVI.

Durch Behandlung mit Schwefelsäure fanden sich 13,12 Proc. Natron.

Durch starken Alkohol wurden 33,46 Proc. jodsaures Natron ausgeschieden.

Da die Jodbestimmung bei weitem genauer ist, als das Resultat der beiden letzten Versuche, so gebe ich Marignac's Formel den Vorzug.

Wenn das Salz beim Erhitzen sich in Jodnatrium verwandelte, so müsste es 62,19 Proc. liefern (nach Penny 63,3, nach Mitscherlich 56,8 Proc.). Ich erhielt 62,14 Proc., jedoch hatte sich auch etwas Jod entwickelt.

Ist nun das von Mitscherlich beschriebene Salz ein anderes? Wie ich glaube, muss man die Frage vorläufig bejahen.

Marignac beobachtete an den Krystallen nicht weniger als zehn verschiedene Rhomboëder, deren Flächen freilich meist sehr schmal sind, und betrachtet als Hauptrhomboëder eines derselben mit einem Endkantenwinkel von 76° 44′, von welchem das erste stumpfere und erste schärfere mit den betreffenden Winkeln = 101° 38′ und 65° 4′ vorkommen. Vorherrschend aber ist das $^4/_5$ fach stumpfere und dessen Gegenrhomboëder, die auch an den von mir untersuchten Krystallen fast allein mit Genauigkeit messbar waren. Der Endkantenwinkel dieser beiden Rhomboëder ist = 83° 18′, und an dem Dihexaëder oder Dirhomboëder, welches sie bilden, ist

	Berechnet	Beobachtet (Rg.)
der Endkantenwinkel..........	128° 54′	129° 12′
der Seitenkantenwinkel........	119 16	
die Neigung der Fläche : Endfl.	120 22	120 20
„ „ „ „ : Prisma	149 38	149 48

Vielleicht ist es besser, diese beiden Rhomboëder, für welche $a : c = 1 : 1,4779$ ist, als Haupt- und Gegenrhomboëder anzusehen.

Von ähnlichen Verbindungen sind bekannt:

$(NaO, JO^5 + 2 NaBr) + 18$ aq. Sechsgliedrig (?) Rg.
$(2 NaO, JO^5 + 3 NaCl) + 18$ aq. Eingliedrig (Rg.)
$(2 NaO, BrO^5 + NaBr) + 4$ aq. Zwei- und eingliedrig.
Marignac *).

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleies und Zinns;

von

Dr. Gräger **).

Bekanntlich lassen die Methoden, die die Massanalyse zur Bestimmung der beiden Metalle besitzt, noch Mancherlei zu wünschen übrig, so dass man immer wieder Veranlassung findet, dieselben wo möglich durch eine bessere zu ersetzen. In dieser Absicht versuchte ich, nach dem Vorgange Gallettis (*Journ. für prakt. Chem. 94, 398*), ob sich nicht auch das Blei durch Ferrocyankalium volumetrisch bestimmen lasse, und ich will gleich hier bemerken, dass meine Versuche zu durchaus befriedigenden Resultaten geführt haben. Der Vorgang bei der Umsetzung erklärt sich aus dem Schema:

$$2(PbO,NO^5) + 2 KCy, FeCy = 2(KO,NO^5) + 2 PbCy, FeCy.$$

1 Aeq. Blutlaugensalz zerlegt also 2 Aeq. eines Bleioxydsalzes, mit diesem 1 Aeq. Ferrocyanblei bildend. Das Ferrocyanblei ist in sauren Flüssigkeiten so gut wie unauflöslich, denn als 0,1 C.C. einer $^1/_{10}$-salpetersauren Bleioxydlösung, enthaltend 0,0010357 Grm. Blei, in 100 C.C. Wasser gegeben und hierauf 1 Tropfen normales Blutlaugensalz zugesetzt wurde, erschien sofort die ganze Flüssigkeit fast milchig getrübt, obgleich sie jetzt nur 0,000010357 Grm. Blei enthielt.

Eine andere Frage war, ob die Zersetzung eine gegenseitig vollständige, ob nicht die vollständige Abscheidung des Bleies durch einen Ueberschuss von Blutlaugen-

*) Nach Fritzsche $= 3 NaO, BrO^5 + 2 NaBr + 6$ aq.

**) Im Separatabdruck eingesandt.

salz bedingt sei. Es wurden, um dies zu entscheiden, 10 C.C. einer $^1/_{10}$-normal salpetersauren Bleioxydlösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure etwas angesäuert worden war, unter die mit $^1/_{10}$-Blutlaugensalz gefüllte Bürette gebracht, und von der Massflüssigkeit so viel zufliessen gelassen, bis sich durch Eisenchlorid ein Ueberschuss von Ferrocyankalium erkennen liess; es waren verbraucht worden 5,05 C.C. In der abfiltrirten Flüssigkeit entstand durch Schwefelwasserstoff eine erst nach längerer Ruhe am Boden des Glases wahrnehmbare Bräunung. Es war demnach nicht allein alles Blei gefällt, es war darauf auch nicht mehr Ferrocyankalium gegangen, als die obige Gleichung voraussetzte, denn die mehr verbrauchten 0,05 C.C. können füglich als Ueberschuss über die nöthige Menge hinaus angesehen werden. Um aber in Betreff dieses Punctes jeden Zweifel zu beseitigen, wurde der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag von Bleieisencyanür, sammt dem Filter in einem Becherglase mit angesäuertem Wasser übergossen, aufgerührt und hierauf mit Chamäleon titrirt. Bis zum Stehen der rothen Färbung wurden von diesem 2,76 C.C. verbraucht. 10 C.C. der zur Fällung verwendeten Blutlaugensalzlösung verlangten von demselben Chamäleon 5,60 C.C.; es hätten also statt 2,76 C.C. 2,80 C.C. verbraucht werden sollen; diese Differenz ist an sich schon unbedeutend, erklärt sich aber ausserdem hinlänglich aus dem bei der Filtration unvermeidlichen Verlust. Es ist daher von dem Bleiniederschlag auch kein unverändertes Blutlaugensalz mit niedergerissen worden. Bei einem anderen Versuche wurden

3 C.C. $^1/_{10}$-salpetersaures Bleioxyd durch 20 C.C. $^1/_{10}$-Blutlaugensalz, also einen sehr grossen Ueberschuss, gefällt, das Ganze auf 50 C.C. verdünnt, durch ein trocknes Filter in ein trockenes Becherglas filtrirt und je 10 C.C. mit Chamäleon gemessen.

1) 10 C.C. erforderten 2,0 C.C. Chamäleon
2) 10 „ „ 1,93 „ „

3)	10 C.C.	erforderten	1,88 C.C.	Chamäleon
4)	10 „	„	1,95 „	„
		für 40 C.C.	7,76 C.C.;	

oder wenn man die erste Zahl als fehlerhaft heraus lässt, für 30 C.C. 5,76 Chamäleon; für 50 C.C. also 9,6 C.C.; 20 C.C. Blutlaugensalz verbrauchten von demselben Chamäleon 11,2 C.C., hiervon 9,6 abgezogen bleiben für den Bleiniederschlag 1,60 C.C.; nach der Gleichung hätten 1,5 C.C. Blutlaugensalz verbraucht werden sollen; es wurden also gefunden: 0,010357 × 1,6 = 0,0165952 Grm. statt 0,0155355 Grm. Blei.

Hieraus dürfte der Schluss zu ziehen sein, dass man die Bleisalze geradezu durch einen Ueberschuss von Ferrocyankalium fällen, diesen durch Chamäleon zurückmessen und das Fehlende auf Blei berechnen kann. Man hat daher bei Anwendung dieser Methode eine doppelte Controle für die anfängliche Tüpfelanalyse, nämlich: die Titrirung des gewaschenen Niederschlags direct auf Blei, oder die des Filtrats auf den Rest an Blutlaugensalz, beide Male durch Chamäleon.

Auf Zinn, im Zustande als Chlorür, ist die Methode nicht anwendbar, wie aus dem folgenden Versuche hervorgeht.

Es wurden 10 C.C. $^1/_{10}$-Zinnchlorürlösung (Factor 0,89) mit 20 C.C. $^1/_{10}$-Blutlaugensalz versetzt, die Flüssigkeit auf 100 C.C. verdünnt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas filtrirt.

20 C.C.	dieser Flüssigkeit	brauchten	1,80	C.C.	Chamäleon
20 „	„ „	„	1,85	„	„
40 „	„ „	„	3,70	„	„
22 „	im Mittel		1,883	„	„
			9,233	C.C.	

Da 5,6 C.C. Chamäleon = 10 C.C. Blutlaugensalz, so entsprechen 9,233 C.C. Chamäleon 16,49 C.C. Blutlaugensalz. Der ausgewaschene Niederschlag titrirt forderte 11,27 C.C. Chamäleon; es waren also im Ganzen ver-

braucht 20,50 C.C. Chamäleon, wovon 8,9 C.C. auf das Zinnchlorür kommen; für Blutlaugensalz bleiben daher 11,6 C.C. für 11,2 C.C.; es ist also zwar seiner ganzen Menge nach wieder gefunden worden, nur nicht in dem Verhältnisse im Niederschlage, wodurch die Methode brauchbar geworden sein würde. Das Zinneisencyanür ist weit auflöslicher als das entsprechende Bleisalz, so dass, abgesehen von allem Anderen, schon hierdurch allein bei verschiedenen Graden der Verdünnung verschiedene Resultate herbeigeführt werden müssen. Dem entsprechend entsteht daher auch in der von dem Zinneisencyanür abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Schwefelzinn.

Dagegen lässt sich das Zinn, wenn es als Chlorid vorhanden ist, sehr wohl durch Blutlaugensalz volumetrisch bestimmen.

10 C.C. $^1/_{10}$-Zinnchlorür von obiger Stärke wurden mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Chlorid verwandelt, mit 150 C.C. Wasser verdünnt und mit

20 C.C. $^1/_{10}$-Blutlaugensalz versetzt. Schon der erste Tropfen brachte durch die ganze Flüssigkeit eine starke Trübung; unter allmäligem weiteren Zusatz entstand ein fast gelatinöser Niederschlag, der jedoch nicht hinderte, dass sich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln ziemlich schnell klärte, so dass man recht wohl an der ausbleibenden Trübung das Ende der Reaction würde beobachten können. Von der auf 200 C.C. verdünnten und hierauf durch ein trockenes Filter und in ein trockenes Becherglas filtrirten Flüssigkeit wurden 3 Mal je 50 C.C., nachdem sie mit Salzsäure versetzt worden war, mit Chamäleon bis zum Erscheinen der rothgelben Lüsterfarbe titrirt.

Es wurden verbraucht:

1)	2,2	C.C.	Chamäleon
2)	2,1	„	„
3)	2,2	„	„
	2,17	„	im Mittel.
	8,67	C.C.	Chamäleon.

Da 5,6 C.C. gleich waren 10 C.C. Blutlaugensalz, so entsprechen 8,67 C.C. Chamäleon 15,49 C.C. Blutlaugensalz und diese von 20 C.C. abgezogen bleiben 4,51 C.C. Blutlaugensalz auf das Zinnchlorid. Jene 10 C.C. SnCl mit dem Factor 0,89 würden 4,45 C.C. Blutlaugensalz verlangt haben; gefunden wurde 4,51 C.C., die Differenz beträgt also 0,06 C.C., es wurden also statt 0,026255 Grm. 0,026609 Grm. Zinn erhalten.

Bei Wiederholung dieser Versuche wurden völlig mit obigen übereinstimmende Resultate erhalten, und es machte sich kein Unterschied bemerklich, wenn auch die Verdünnung innerhalb gewisser Grenzen eine sehr verschiedene war. Bei concentrirteren Flüssigkeiten fällt der Zinneisencyanür-Niederschlag geradezu gelatinös aus, auch wirkt alsdann die Salzsäure etwas zersetzend auf das Kaliumeisencyanür ein, ohne dass jedoch hierdurch das Resultat merklich geändert würde. Es darf daher diese Methode der Zinnbestimmung empfohlen werden, um so mehr, als sich das Zinn weit häufiger als Chlorid, denn als Chlorür der Untersuchung darbietet.

Massanalytische Bestimmung des Schwefelarsens;

von

Demselben.

Bekanntlich gehört die Bestimmung der arsenigen Säure durch Jodlösung zu den schärfsten, die die Massanalyse aufzuweisen hat; leider jedoch, möchte man sagen, ist sie gerade diejenige Arsenverbindung, die am seltensten unmittelbar zur Bestimmung gelangt, vielmehr pflegt man in den allermeisten Fällen das Arsen als Schwefelarsen abzuscheiden und zu wägen. Offenbar wäre es daher von weit grösserer Wichtigkeit, ein Verfahren zu haben, vermittelst welches man auch das Schwefelarsen (AsS^3) massanalytisch bestimmen könnte. Dieses Bedürfniss hat mich zu Versuchen über diesen Gegenstand ver-

anlasst, die auch ohne grosse Mühe zu dem gewünschten Ziele geführt haben.

Suspendirt man Schwefelarsen (AsS^3) in Wasser und versucht mit Jod zu titriren, so findet zwar anfänglich eine gegenseitige Umsetzung statt, allein die Reaction hört bald auf und man findet am Boden des Becherglases unverkennbares gelbes Schwefelarsen, welches selbst weder durch einen Ueberschuss von Jod, noch durch Erwärmen verschwindet.

Fügt man der Flüssigkeit, in welcher das Schwefelarsen sich suspendirt befindet, reines kohlensaures Natron hinzu und titrirt hierauf mit Jodlösung, so findet eine vollständige Oxydation des Arsens statt und Schwefel wird ausgeschieden.

Die Zersetzung erfolgt offenbar nach der Formel:

$$AsS^3 + 5J + 5HO = AsO^5 + 5HJ + 3S,$$

und die Anwesenheit des kohlensauren Natrons dient nur dazu, die entstandene Arsensäure aufzunehmen, die, wie es scheint, im freien Zustande die weitere Einwirkung des Jods auf das Arsen verhindert.

Zur weiteren Bestätigung wurden folgende Versuche angestellt:

5,0 C.C. $^1/_{10}$-arsenigsaures Natron wurden durch Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Salzsäure gefällt, das Schwefelarsen abfiltrirt, ausgewaschen und vom Filter in ein Becherglas gespritzt. Auf Zusatz von einfach-kohlensaurem Natron erfolgte eine trübe gelbliche Lösung, diese wurde in einer Mischflasche auf 100 C.C. verdünnt.

10 C.C. dieser Flüssigkeit, enthaltend 0,5 C.C. $^1/_{10}$-Arsenlösung wurde weiter mit Wasser verdünnt, mit klarer Stärkelösung versetzt und hierauf mit $^1/_{10}$-Jodlösung gemessen; es waren bis zum Eintritt der blauen Färbung verbraucht:

2,50 C.C.;	bei	einem	2. Versuche	mit	25 C.C.	der	Flüssigkeit,
6,25 „	„	„	3.	„	„ 40	„	„	„
10,20 „	„	„	4.	„	„ 15	„	„	„
3,80 „								
22,75 C.C.	Auf 5,0 C.C. Arsenlösung also 25,28 C.C. Jodlösung.							

Nach der Voraussetzung hätten nur 25,00 C.C. verbraucht werden sollen. Da 5 Aeq. Jod 1 Aeq. Arsen oder Schwefelarsen entsprechen, so geben obige 25,28 C.C. Jodlösung: $\frac{25,28 \times 0,0375}{5} = 0,01896$ Grm. Arsen, statt 0,01875 Grm., also einen kleinen Ueberschuss von 0,00021 Gramm.

Ein zweiter Versuch, bei welchem die $^1/_{10}$-Arsenlösung mit Schwefelnatrium und hierauf durch Salzsäure versetzt wurde, gab eben so gut übereinstimmende Resultate wie der erste.

Dem gefällten Schwefelarsen darf nicht die kleinste Spur Schwefelwasserstoff mehr anhängen, eben so darf das anzuwendende kohlensaure Natron nicht im geringsten auf Jod wirken.

Man kann die Titrirung des Schwefelarsens in der Flüssigkeit selbst, innerhalb welcher es gefällt worden war, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs vornehmen, wenn darin nicht durch kohlensaures Natron fällbare oder auf das Jod einwirkende Substanzen vorhanden sind.

Darstellung von reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge;

von

Demselben.

Es ist sehr leicht, die kohlensauren Alkalien schwefelsäurefrei zu erhalten, schwierig dagegen salzsäurefrei. Hat man es daher mit einem kohlensauren Alkali zu thun, welches so weit rein ist, dass es nur noch kleine Mengen von Chlor enthält (was sich dadurch erreichen lässt, dass man zuvor die zweifach-kohlensauren Verbindungen der beiden Alkalien sich bereitet hat), so setzt man der Auflösung desselben eine entsprechende Menge kohlensaures Silberoxyd zu, erwärmt damit, filtrirt und macht das Fil-

trat alsdann auf die gewöhnliche Weise durch gebrannten Marmor ätzend. Da man die Lauge nicht durch Papier filtriren kann, ohne dass sie nicht eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe annähme, so bediene ich mich schon seit längerer Zeit eines Filters, welches aus Marmor besteht und in folgender Weise hergerichtet wird. In die Oeffnung eines Glastrichters lege ich zunächst einige Stückchen groben Marmors und auf diese feineres Pulver desselben Materials und spüle so lange mit destillirtem Wasser ab, bis dieses alles Feinere fortgenommen hat und klar abfliesst. Hierauf giesst man die Lauge in den Trichter, zuletzt den kohlensauren Kalk; man hält während der Arbeit den Trichter gut bedeckt, die Filtration geht ungemein rasch von Statten und man erhält eine vollkommen wasserhelle und farblose Lauge. Der Rückstand im Trichter lässt sich mit aller Bequemlichkeit vollständig auswaschen und man hat nicht den kleinsten Verlust. Dass das Aetzkali dem Marmor Kohlensäure entziehe, hat man unter den gegebenen Verhältnissen nicht zu fürchten. Beiläufig sei noch bemerkt, dass die gelbliche Färbung, die eine in einem eisernen Kessel eingekochte Lauge zeigt, gewöhnlich und hauptsächlich von suspendirtem Eisenoxydhydrate herrührt, die man wegnimmt, wenn man die alsdann freilich nicht zu starke Lauge durch gepulverten Marmor filtrirt.

Ueber ein neues dem Apatit verwandtes Fossil;

von

R. Bender in Coblenz.

In einer Droguensammlung fanden sich verschiedene Fragmente von fossilen Elephantenzähnen vor, bezeichnet mit dem uneigentlichen Namen: *Unicornu fossile,* ehemals officinell unter dem Namen *Spodium seu Ebur fossile.* Eins dieser obsoleten Exemplare zog dadurch meine Aufmerksamkeit auf sich, dass in demselben theils runde,

röhrenförmige, theils abgeplattete 1 — 2 Linien dicke Excretionen schichtenweise über einander lagen, welche ein krystallinisches Gefüge besassen und umkleidet waren von einer erdigen weissen mehr oder weniger zerreiblichen Substanz. Dieses eigenthümliche Fossil zeigte rhomboëdrische Form, war milchweiss, im Bruche splittrig, spröde, Fettglanz auf den Bruchflächen und war an den Kanten durchscheinend, Härte 4—5, spec. Gew. 1,54. Mit Hülfe eines Messers liess es sich leicht von der umgebenden Substanz trennen.

Ein Partikelchen erhitzt, zeigte nach dem Erkalten prachtvolle Phosphorescenz. Das Erhitzen musste jedoch mit einiger Vorsicht vorgenommen werden, indem das Fossil heftig decrepitirte. In Chlorwasserstoffsäure war es vollständig löslich, vor dem Löthrohr nur schwer in dünnen Splittern schmelzbar; wurde das mit Schwefelsäure befeuchtete Pulver des Fossils im Oehre des Platindrahts erhitzt, so färbte sich die Flamme prächtig bläulich-grün; von Phosphorsalz wurde dasselbe zu einem klaren Glase aufgelöst; mit Phosphorsalz und Kupferoxyd vor dem Löthrohr erhitzt, färbte es die Flamme blau, welche Eigenschaft einen Chlorgehalt zu erkennen gab. Die Reaction auf einen Fluorgehalt dagegen gab ein negatives Resultat. Die qualitative Untersuchung der Bestandtheile ergab Kalkerde, Phosphorsäure und Chlor.

Zur quantitativen Bestimmung der Bestandtheile wurde zunächst der Wassergehalt ermittelt. 2 Grm. des bei 100° getrockneten Pulvers des Fossils wurden im Platintiegel so lange geglüht, bis kein Verlust mehr bemerkbar war. Derselbe betrug 0,0704 Grm. Das übrige Pulver, dessen Gewicht 1,9206 betrug, wurde zunächst zur Bestimmung der Kalkerde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure digerirt; der gebildete schwefelsaure Kalk mit Alkohol ausgewaschen, geglüht und gewogen, aus seinem Gewichte berechnete sich die Kalkerde zu 1,0904 Gramm.

Von der von dem schwefelsauren Kalk abfiltrirten phosphorsäurehaltigen Lösung wurde der Alkohol verdampft und mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia versetzt. Der aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestehende Niederschlag wurde abfiltrirt, geglüht und als phosphorsaure Magnesia gewogen. Aus ihrem Gewichte berechnete sich die Phosphorsäure zu 0,8398 Grm.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurden 4 Grm. des gepulverten Fossils in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, das gefällte Chlorsilber abfiltrirt und nach dem Schmelzen gewogen. Sein Gewicht betrug 0,874 Grm., welches einem Chlorgehalte von 0,072 Grm. entspricht.

100 Theile des Fossils enthielten demnach:

Kalkerde	54,52
Phosphorsäure	41,99
Chlor	0,18
Wasser	3,52
Summa der Bestandtheile	100,21.

In der chemischen Zusammensetzung besteht demnach dasselbe wesentlich aus drittelphosphorsaurem Kalk mit Chlorcalcium nach der Formel: $3(3CaO, PO^5) + CaCl$. Abweichend von den natürlichen Apatiten ist das gänzliche Fehlen des Fluors, welches Element sich bis jetzt noch in allen vorgefunden hat, so wie das bei weitem niedrigere specifische Gewicht zu bemerken. Klaproth machte zuerst auf die grosse Aehnlichkeit des Apatits mit den qualitativen Bestandtheilen der gebrannten Knochen aufmerksam und verdankten wir auch diesem Chemiker in früherer Zeit die meisten Analysen der Apatite.

Es bot mir nun noch Interesse, die oben beschriebene, zwischen dem Fossil lagernde, erdige Substanz einer Untersuchung zu unterwerfen. Dieselbe ergab in qualitativer Hinsicht die nämlichen Bestandtheile, ausserdem noch Talkerde, Fluor und Kohlensäure, so wie die nie fehlende organische Substanz. In quantitativer Beziehung

bestand das fossile Elfenbein nach der damit vorgenommenen Analyse in 100 Theilen aus:

Phosphorsaurer Kalkerde	59,48
Kohlensaurer Kalkerde...	10,68
„ Talkerde...	2,75
Fluorcalcium............	10,12
Organ. Substanz u. Wasser	16,65
Summa der Bestandtheile	99,68.

Das dem Apatit ähnliche Fossil scheint demnach durch Infiltration aus dem fossilen Elfenbein sich gebildet zu haben, Fluorcalcium nicht aufgelöst worden zu sein und statt dessen Chlorcalcium mit der phosphorsauren Kalkerde eine Verbindung eingegangen zu sein.

Ueber molybdänsaures Ammoniak als Reagens auf Phosphorsäure;

von

Demselben.

Molybdänsaures Ammoniak ist bekanntlich ein ausgezeichnetes Reagens, um Spuren von Phosphorsäure in phosphorsauren Verbindungen nachzuweisen. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit wird in eine klare Lösung von molybdänsaurem Ammoniak geschüttet; die phosphorsaure Verbindung, im Fall dieselbe in Wasser unlöslich, wird durch Salpetersäure in Lösung übergeführt. Es entsteht ein gelber Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammoniak, bei Spuren nur eine gelbe Färbung. Auf diese Weise entstand ein bedeutender gelber Niederschlag bei der Lösung der phosphorsauren Kalkerde aus dem fossilen Elfenbein, während Eierschalen, Belemniten und Austerschalen in Salzsäure gelöst, auf Zusatz des Reagens nur eine gelbe Färbung geben.

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure schlägt Lipowitz ein auf folgende Weise darzustellen-

des Reagens vor: 1 Drachme 15 Gran molybdänsaures Ammoniak und $^1/_2$ Drachme Weinsäure werden in 1 Unze destillirten Wasser unter Erwärmen gelöst, hierauf $^1/_2$ Unze Ammoniakflüssigkeit von 0,970 spec. Gew. zugefügt. Die ganze Lösung wird stark abgekühlt, 6 Drachmen bis 1 Unze Salpetersäure zugefügt und bis zum Sieden erhitzt, worauf sich $^1/_{15}$ Molydänsäure abscheidet. Die Lösung wird hierauf filtrirt.

Behufs der Analyse einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit werden 10 C.C. derselben zu 25—30 C.C. des Reagens, welches in einer Porcellanschale ins Sieden gebracht wird, gesetzt. Es scheidet sich bald ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem molybdänsaurem Ammoniak ab, welcher auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 30—40° C. gewogen wird. Dieser Niederschlag enthält 3,607 Proc. Phosphorsäure in 100 Theilen. Die quantitative Analyse einiger phosphorsauren Salze gab mir nach dieser Anleitung ein sehr genaues Resultat.

Ueber die Wirkungen des Nitroglycerins beim Sprengen von Felsen;

von

O. Dalitzsch in Landsberg.

Am 14. September 1865 wurden im Beisein einer grossen Anzahl Sachverständiger zwei Versuche in den hier in der Nähe befindlichen Reinsdorfer Brüchen mit Nitroglycerin gemacht.

Der Felsen ist Porphyr von einer sehr festen Construction. Der erste Versuch geschah an einer Bank, welche schon Jahre lang allen Versuchen mit den bisherigen Sprengmitteln durch Pulver widerstanden hatte. Das Bohrloch, 6 Fuss tief bei 1 Zoll Durchmesser, war 4 Fuss breit vom Auslaufenden angesetzt.

Nachdem dasselbe gereinigt, wurde $1^1/_2$ Pfd. Nitroglycerin mittelst eines langhalsigen Trichters von Blech hineingegossen und der Zünder hineingesenkt. Der letztere ist sehr einfach, besteht aus einer Kapsel von weichem Holz von der Grösse der Patronen zu Zündnadelgewehren, ist inwendig hohl, mit einigen Messerspitzen Schiesspulver gefüllt, unterhalb mit einem gewöhnlichen Medicinkork verschlossen und oben an einer Zündschnur befestigt, wie sie die hiesigen Steinbrecher schon länger benutzen.

Die Ladung geschah in der Weise, dass die Holzkapsel genau bis zur Hälfte in das in dem Bohrloche befindliche Nitroglycerin an der Zündschnur eingelassen wurde, ein Arbeiter hielt dieselbe schwimmend, während ein anderer das Bohrloch mit feinem Sande bis oben anfüllte. Nachdem an dem herausstehenden Ende der Zündschnur brennender Schwamm, wie gewöhnlich, befestigt war, entfernten sich die Anwesenden und nach etwa fünf Minuten explodirte der Schuss mit einer eminenten Wirkung.

Ueber 4 Schachtruthen Steine waren nach Aussage Sachverständiger vom Felsen gelöst, Blöcke von 6 Fuss Breite und Länge lagen drei Schritte weit fortgehoben und dabei das Nebenliegende so gelockert, dass es sich einfach mit Brechstangen vom Felsen abheben liess, einzelne ziemlich grosse Steine waren durch die Luft 300 Schritte weit fortgeschleudert.

Der zweite Versuch geschah an einer Stelle, wo der Felsen mit seinen Schichten so im Gezwänge lag, dass die gewöhnliche Pulversprengung nur unbedeutende Förderung hatte; mit 1 Pfd. Ladung fiel das ganze Vorliegende ab und lockerte zu beiden Seiten noch bedeutende Mengen.

Beide Versuche entsprachen, nach Aussage des Werkführers, der Wirkung von 30 Bohrlöchern mit Pulverladung, in weniger schwierigen Lagen.

Ueber Aufbewahrung pharmaceutischer Pulver;

von

H. Bonnewyn,

Apotheker zu Brüssel *).

Herr Herouard hat im *Journ. de pharm. et de chim. 1862* eine Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht, in welcher er behauptet, dass sich die Pulver in blauen oder grauen Papiersäcken besser halten, als in hermetisch verschlossenen Flaschen und bei Abschluss des Lichts, welche Aufbewahrungsart seit langer Zeit in Gebrauch gewesen ist.

Herouard gründet seine Behauptung auf das Beispiel des Pulvers der Canthariden, welches über zwölf Jahre lang in Papiersäcken aufbewahrt nichts von seinen blasenziehenden Eigenschaften verliert. Durch eine funfzehnjährige Erfahrung als Hospital-Apotheker habe ich die Richtigkeit dieser Thatsache bestätigen müssen. Doch eile ich zu gestehen, dass diese Art der Aufbewahrung, einzig und allein für die Canthariden passend, durchaus nicht verallgemeinert werden, namentlich nicht für vegetabilische Pulver in Anwendung gebracht werden darf.

Wenn man, sagt Herouard, eine Wurzel, eine Blüthe oder irgend einen andern Pflanzentheil pulvern will, so beginnt man damit, ihn so vollkommen als möglich auszutrocknen; aber welche Sorgfalt man auch darauf verwendet, so ist diese Austrocknung doch niemals eine vollständige, und wenn man sie durch künstliche Wärme bewirkt, so nimmt die im Allgemeinen sehr hygroskopische Pflanzensubstanz während des Pulverns die verlorene Feuchtigkeit wieder auf und setzt sich mit der umgebenden Luft ins Gleichgewicht.

Wenn nun das Pulver in diesem Zustande in ein Glas gethan und dieses gut verschlossen, auch mit schwar-

*) Vom Herrn Verfasser als Separatabdruck mitgetheilt und übersetzt von H. Ludwig.

zem Papier umgeben wird, so findet es sich zwar von den hygrometrischen äussern Einflüssen abgeschlossen, aber es bleibt der Wirkung seiner eigenen Feuchtigkeit ausgesetzt. Wenn im Gegentheil das fertige Pulver in einem Sacke von blauem oder grauem Papier vor Licht geschützt aufgehoben wird, so bleibt es mit der äussern Luft in Communication; hält man nun darauf, dass diese sehr trocken bleibt, so hält sich auch das Pulver lange Zeit ohne die mindeste Veränderung.

Die Feuchtigkeit, welche es während seiner Bereitung aufgenommen hat, ist nicht mehr durch undurchdringliche Wände zurückgehalten.

Es ist wahr, dass in solcher Weise aufbewahrte Pulver sich zu einer Masse zusammenballen. Aber es genügt, davon beim Gebrauch etwas abzunehmen und aufs Neue zu pulvern, um ein Product zu erhalten, welches Geruch und Farbe der Pflanze besitzt, von welcher es stammt.

Seit dem Erscheinen dieser Abhandlung des Herrn Herouard über die Aufbewahrung der pharmaceutischen Pulver, welche in mehre wissenschaftliche Journale übergegangen ist, habe ich der pharmaceutischen Gesellschaft zu Bordeaux (siehe deren Bulletin vom Jahre 1862, Seite 20) mitgetheilt, wie mangelhaft diese Art der Aufbewahrung sei, und ich werde jetzt hinzufügen, wie nachtheilig dieselbe ist. Jene gelehrte Körperschaft, nach einer ernsten Prüfung meiner kritischen Arbeit, machte meine Anschauungsweise vollkommen zu der ihrigen und zögerte keinen Augenblick, die Arbeit des Herrn Herouard zu verdammen. Ich glaubte jene irrigen Ansichten meines französischen Herrn Collegen für immer beseitigt zu haben; allein in der *Année pharmaceutique* von 1864 des Herrn Parisel kommt Herr Gareau auf diese Frage zurück und nimmt abermals die Aufbewahrung der Pulver in Papiersäcken in Schutz. Ich muss deshalb auch heute wieder gegen diese irrigen Meinungen protestiren, wie ich solches schon vor drei Jahren gethan habe,

gestützt auf meine vieljährigen Erfahrungen. Ich kann nicht genug auf dem Satze bestehen, dass die Papiersäcke hierzu in keiner Weise genügen können und ich widerrathe aufs Neue meinen Herren Collegen die Anwendung derselben. Ich kann durchaus nicht den persönlichen Meinungen der Herren Herouard und Gareau beistimmen und ohne in andere kritische Einzelnheiten einzugehen, erlaube ich mir nur hervorzuheben, dass bei der Aufbewahrung der Pulver in Papiersäcken das Zusammenballen derselben unvermeidlich eintritt: die Porosität und natürliche Beschaffenheit des Papiers lassen der atmosphärischen Feuchtigkeit Zutritt, denn Niemand wird sich schmeicheln können, auch in der bestgelegenen Officin den Wechsel der atmosphärischen Feuchtigkeit fern halten und der Luft derselben einen gleichmässigen Zustand der Trockenheit verleihen zu können.

Indem ich mir vorbehalte, diesen Gegenstand später *in extenso* zu behandeln und zugleich die Classification des Herrn Gareau und die Anwendung derselben auf die Aufbewahrung der Pulver in Papiersäcken (*Repertoire de pharmacie par M. Bouchardat, 1864*) auf ihr Nichts zurückzuführen, theile ich hier mit, was mir das Experiment gelehrt hat, um durch ein sicheres Mittel den Unzuträglichkeiten zuvorzukommen.

Man darf nach meiner Erfahrung nicht, wie Herr Herouard angiebt, ebenso wie alle Pharmakopöen es vorschreiben, die Pulver unmittelbar nach dem Pulvern in die Flaschen hineinthun, vielmehr muss man sie, ehe man sie hermetisch in kleine, völlig trockne Flaschen einschliesst, etwa ½ Tag lang zwischen zwei Papierbogen ausgebreitet, in einer völlig trocknen Atmosphäre liegen lassen und dabei von Zeit zu Zeit gut durchrühren. Mit einem Worte, man muss die Pulver sowohl, als die Flaschen, in denen man sie aufbewahren will, einer gelinden zweiten Austrocknung unterwerfen; ein wichtiger Punct, den meines Wissens noch keine einzige Pharma-

kopöe angegeben hat. Es würde sogar nützlich sein, obgleich in der Praxis schwer durchzuführen, diese Operation nach jeder Oeffnung der Flaschen aufs Neue auszuführen, weshalb ich auch die Anwendung kleiner Flaschen vorgeschrieben habe. Unter diesen Umständen halten sich die Pulver vollkommen und ohne zusammenzuballen.

Es ist seit Langem bekannt, dass ein der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetztes Pulver Farbe und Geruch verliert. Jedermann weiss, dass die Entfärbung grösstentheils eine Folge der Einwirkung des Lichtes ist; der Verlust des Geruches ist eine Folge der gleichzeitigen Einwirkung des Lichtes, der Wärme und der Elemente der atmosphärischen Luft; es findet eine langsame Zersetzung statt, die sich immer weiter fortpflanzt und mit dem Verderben des ganzen Pulvers endigt. Wir können unsern Herren Collegen nicht genug anempfehlen, bei der Aufbewahrung der Pulver selbst in kleinen wohlverschlossenen Flaschen auch das Licht völlig abzuhalten, ebenso wie die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft. Mehrere Herren Collegen, in der Absicht, ihre Officinen zu verschönern, mögen ihre Flaschen nicht mit schwarzem Papier umhüllen und nehmen ihre Zuflucht zu durchsichtigen blauen Flaschen. Allein dadurch verschlimmern sie die Sache, denn die chemische Wirkung der Strahlen des Spectrums concentrirt sich in der Zone, welche von Blau bis zum Violett geht. Wenn wir wählen sollen, so bestimmen wir uns eher für mattes weisses Glas, welches sicher nicht so viel Nachtheil bringt als blaues Glas. Aber heutiges Tages können wir auch diesen Vorwand nicht mehr bringen, da die Industrie uns zu billigen Preisen niedliche schwarze Flacons liefert. Ich hoffe, dass diese Mittheilungen von meinen Herren Collegen günstig aufgenommen werden und dass sie mein Verfahren prüfen mögen, welches, seit ich dasselbe in meiner Officin in Anwendung bringe, mir die besten Dienste geleistet hat.

Ueber das Eintragen der Bleiglätte beim Kochen des einfachen Bleipflasters;

von

A. Graf in Sachsenhagen.

Ein Jeder, welcher das einfache Bleipflaster gekocht hat, wird die Unannehmlichkeit empfunden haben, welche das Klümpern der Bleiglätte bei demselben und namentlich die Entfernung der ungelösten Glätte von dem Pflaster mit sich führt.

Unter den mir bekannten officiellen Vorschriften erwähnt nur die treffliche neue hannoversche Pharmakopöe, dass das Pflaster durch Decantiren von der geklümperten Bleiglätte getrennt werden soll.

Die neue *Pharmacopoea germanica* will das Pflaster von der ungelösten Glätte befreit wissen.

Um diesen Uebelstand des Klümperns der Bleiglätte beim Kochen des einfachen Bleipflasters zu verhüten, habe ich ein Verfahren eingeschlagen, bei welchem die Bleiglätte vollkommen aufgelöst wird und nicht das Geringste derselben ungelöst bleibt, vorausgesetzt, dass die Bleiglätte gehörig präparirt war.

Man reibt die präparirte Bleiglätte mit einem Theile des zu verbrauchenden Baumöls, auf 1 Th. Glätte 2 Th. Oel, zu einem feinen Brei, ähnlich wie Farbe zum Anstreichen angerieben wird, und trage diesen Brei in das heiss gemachte Oel oder sonstige Fett und koche wie bekannt unter geringem Zusatz von Wasser.

Einige Vorsicht beim Eintragen dieses Breies in das heisse Oel ist nothwendig, weil letzteres leicht aufspritzt, und ist es zu empfehlen, Handschuhe dabei anzuziehen.

Durch dieses Verfahren wird einer lange gefühlten Unannehmlichkeit abgeholfen werden.

Erklärung.

In Berücksichtigung der Erwägungen und Beschlüsse in den Directorial-Conferenzen und General-Versammlungen der nord- und süddeutschen Special-Vereine, so wie des allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins in Gotha, Coburg und Braunschweig über die Vorzüge der Annahme des Grammengewichts als Medicinalgewicht, über welche es wahrlich, nach dem Vorgewesenen, einer weiteren Darlegung nicht bedarf, sieht sich das Directorium des allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins zu der Erklärung genöthigt, dass es allem Particularismus entgegen im Gesammt-Interesse des gemeinsamen grossen deutschen Vaterlandes die Festhaltung des Grammengewichts zur Einführung als Medicinalgewicht als das allein Richtige empfiehlt.

Bernburg und Marbach, im Februar 1866.

Das Directorium des allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Dr. L. F. Bley. *Dr. Rieckher.*

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Notizen über das Vorkommen und die Gewinnung des Quecksilbers in Neu-Almaden in Californien,

in der Nähe der Eisenbahn von St. Francisco nach St. Jose.

Da das Haus Rothschild sich in den Besitz der bekannten bedeutendsten Quecksilber-Vorkommnisse in Europa gesetzt hatte, wie Idria in Oesterreich, Almaden in Spanien etc., so waren diesem Hause selbstredend auch die Preisbestimmungen des Quecksilbers in die Hände gegeben und dasselbe wurde auch zu jener Zeit in eine nicht unbedeutende Höhe getrieben. Von grosser Wichtigkeit war es daher, als man bald nach der Entdeckung des Goldes in Californien auch sehr reichhaltige Lagerstätten von Zinnober aufschloss, wodurch eine solche Concurrenz hervorgerufen wurde, dass das Quecksilber seinen früheren Preis wieder einnehmen konnte.

Die Gesteine der Hügelkette, in der das Quecksilbererz vorkommt, bestehen vorzugsweise aus Magnesiaschiefer mit Kalk und Thonschiefer, welche als Speckstein oder Serpentin bezeichnet werden können und der Kreidegruppe angehören, obschon die Versteinerungen selten und nur undeutlich vorkommen. In dieser Hügelkette kommen die Quecksilbererze an vielen Puncten in einer Länge von 4—5 englischen Meilen zu Tage. Man kannte zwar schon früher das Vorhandensein des Zinnobers, ohne dass man darauf grossen Werth legte; denn selbst bei dem Aufwerfen flacher Gruben auf dem Gipfel der höchsten Hügel oder bei dem Zerschlagen des Gesteins wurde Zinnober aufgefunden. Auch hier findet

sich Quarz, dessen Drusen mit einer rothen eisenhaltigen Masse ausgefüllt sind, aber dieser Quarz zeigt sich nicht in regelmässigen Gängen, sondern mehr in einzelnen Stöcken und Nestern.

Der Hauptzugang der Gruben wird durch einen 800 Fuss langen Stollen, der so weit ist, dass er eine Grubeneisenbahn aufnehmen kann, hergestellt; dieser Stollen dringt ungefähr 300 Fuss tief ein und endigt in eine grosse Höhlung, welche durch den Abbau eines grossen Stockes Zinnober entstanden ist und den Raum für die Förderungsvorrichtungen gewährt. An dieser Stelle findet sich ein senkrechter Schacht von 300 Fuss Tiefe abgeteuft, über dem eine Dampfmaschine steht, welche die Förderungsmaschine treibt, und der Betrieb selbst geschieht durch Frictionskuppelung vermittelst Drahtseile.

Der Zinnober findet sich nicht auf einen regelmässigen Gang beschränkt, sondern meistens stockweise; die Höhlungen, welche durch die Ausbeutung entstehen, sind oft sehr bedeutend und durch schmale Schachte, welche in dem Serpentingestein liegen, verbunden.

Die hauptsächlichsten Mineralien, welche mit dem Zinnober einbrechen, sind Quarz und Kalkspath, die gewöhnlich gleichzeitig in Schnüren und Blättern das Erz durchsetzen. Neben diesen finden sich auch Gänge von Magnesitfels und Ocker als Begleiter vor. Schwefelkies findet sich selten, eben so wenig metallisches Quecksilber. Der Zinnober kommt hauptsächlich in zwei Modificationen derb oder krystallinisch vor; der erstere ist feinkörnig oder pulverig und leicht zerreiblich und der krystallinische Zinnober ist dagegen fest und hart.

Die Erze werden meist durch Bergleute aus Mexiko gefördert und die Löhnung regelt sich nach Schwierigkeit der Gewinnung. So wird für die harten Erze in den ärmeren Theilen der Gruben für eine Ladung von 300 Pfund, nachdem das Erz auf den Halden durch Handscheidung von dem tauben Gestein gesichtet ist, 3 bis 5 Dollars bezahlt. Dieser abgeschiedene Theil wird

nun mit Thon gemischt, zu Luftziegeln (*Adobes*) geformt und diese dienen später als Zusatz zu den Oefen.

Die Erze werden nur durch Handscheidung zur Verhüttung vorbereitet, die Adobes dienen dazu, um daraus Gewölbe in den Oefen zu formiren, auf welchen das reichere Erz liegt; es ist kein Zuschlag nöthig, indem das Erz selbst eine hinlängliche Menge Kalktheile enthält, um den Schwefel zu absorbiren. Die Destillationsöfen sind durchaus von Ziegeln erbaut; sie haben im Princip Aehnlichkeit mit geschlossenen Ziegelöfen und können 60,000 bis 110,000 Pfund Erze fassen. Die Feuerung geschieht durch eine seitlich angebrachte Feuerstätte und das Brennmaterial ist Holz. Die Flamme, welche über dem gewölbten Heerde erzeugt wird, schlägt durch ausgesparte Füchse in den Ofen, erhitzt das Erz, es verbrennt der Schwefel und das Quecksilber verdampft. Die Dämpfe, gemischt mit den Feuerungsgasen und der schwefligen Säure, ziehen durch eine Reihe hoher geräumiger Kammern ab, die abwechselnd oben und unten mit einander durch Oeffnungen in Verbindung gesetzt sind, und auf diese Weise sind die Dämpfe gezwungen, den längsten Weg zu nehmen, wodurch dem Quecksilber Zeit gelassen wird sich zu condensiren. An diese Kammern schliesst sich ein Hauptcanal, der auf einer geneigten Ebene die Spitze eines mehrere hundert Schritte entfernten, ziemlich hohen Hügels erreicht und dort in einen Schornstein endet, wodurch die schweflige Säure und noch spurweise beigemischte Quecksilberdämpfe einer höheren Schicht der Atmosphäre zugeführt werden, so dass sie weniger schädlich auf ihre Umgebung einwirken können. Das Quecksilber sammelt sich auf den Böden der Kammern, in denen Fundamentplatten von Eisen eingemauert sind, und läuft durch Röhren in untergestellte eiserne Kessel ab. Ofen und Kammern sind auf doppelte Bogen gestellt.

Der ganze Process zur Verhüttung der Quecksilbererze ist einfach und die Oefen werden in Zeiträumen

von je 7 Tagen frisch beschickt. Nachdem das Feuer angezündet, erscheint das Quecksilber schon in 5 bis 6 Stunden und in 60 Stunden ist der ganze Process beendet. In Neu-Almaden werden so monatlich 2500 Flaschen oder circa 1707 Centner Quecksilber producirt, von welchem ein nicht unbedeutender Theil nach Mexiko ausgeführt wird. (*Americ. Journ. of Science and Art.*)

Dr. Löhr.

Die Anpflanzungen der wichtigsten Cinchona-Arten in Englisch-Indien.

Die Chinarinde und ihre Präparate sind bei unsern Culturzuständen für die leidende Menschheit ein ganz unentbehrliches Arzneimittel, welches auch nach vielfachen Versuchen und Substitutionen bisher ohne gleichwirkendes Ersatzmittel geblieben ist. Die Befürchtung lag demnach nicht fern und wurde auch schon früher ausgesprochen, dass bei der Rohheit, womit oft die sogenannten Cascarilleros das Einsammeln der Chinarinde in den Wäldern von Peru betreiben, die Production mit der Zeit den Bedarf kaum mehr decken könne, indem bei den Verwüstungen im Stammlande ohne Ersatz der Bäume sich diese zuletzt sehr vermindern müssten und so dieses wichtige Arzneimittel sich nach und nach zum Nachtheile der Kranken zu unerschwinglichen Preisen steigern würde. Es führte dieses schon früher, wie bei der Kaffee- und andern nutzbaren Pflanzen, auf den Gedanken, zu versuchen, ob die Cinchona-Arten nicht auch in andern Himmelsstrichen unter gleichen Breitegraden und sonstigen ähnlichen Localverhältnissen, ohne an ihrer Wirksamkeit zu verlieren, zu cultiviren seien.

Mehrere Regierungen Europas nahmen diese wichtige Sache mit Eifer auf und nach vielen fortgesetzten

Culturversuchen wurde endlich auch ein sehr günstiges Resultat erzielt, wie die bekannten bedeutenden Cinchona-Anpflanzungen in den holländischen Colonien auf Java u. s. w. Zeugniss geben. Der englische Reisende C. R. Markham machte schon früher eine Reise nach Peru, hauptsächlich aber, um das Volk und seine Traditionen kennen zu lernen. In dem Jahre 1859 erhielt nun Markham von der englischen Regierung den Auftrag, nochmals eine Reise nach Südamerika zu unternehmen, um für dieselbe Cinchona-Pflanzen und -Samen einzusammeln, damit auch in Indien Culturversuche angestellt werden könnten. Markham durchwanderte nun zu diesem Zwecke die Gebirgswälder der Anden, denen die Welt und besonders alle tropischen Länder, in welchen die Wechselfieber herrschen, dieses Mittel schon seit langer Zeit verdankt, und namentlich drang er in die Wälder der peruanischen Provinz Caravaya, welche noch von keinem englischen Reisenden beschrieben worden.

Die Zone der Chinabäume erstreckt sich nach dem genannten Reisenden vom 19. Grade südlicher bis zum 10. Grad nördlicher Breite, dem Laufe der Anden folgend. Die Bäume gedeihen in kühler, gleichmässiger Temperatur an den Abhängen, in den Thälern und Schluchten der Gebirge, in Höhen von 2500—9000 Fuss über dem Meere. Innerhalb dieses Gürtels wachsen verschiedene mehr oder weniger werthvolle Cinchona-Arten, theils von einander getrennt durch verschiedene Breitegrade und theils durch Höhenlage. Die werthvollste, *Cinchona Calisaya* wächst in Bolivia und Caravaya und nirgendwo überschreitet sie den 12. Grad südlicher Breite. Zwischen dem 12. Grade und dem 10. südlichen Parallelkreise finden sich meist nur werthlose Chinabäume, aber die Wälder von Huanuco und Huamalies beherbergen die werthvolleren China-Arten.

Markham übernahm die Erforschung der Wälder von Caravaya (Bolivia), der Botaniker R. Spruce die Cinchona-Wälder von Ecuador und Pritchett diejenigen

von Huanuco zu leiten. Die Bemühungen Markham's und seiner Gefährten sind für die Cultur der Cinchona-Arten nach Indien mit dem besten Erfolge gekrönt worden, indem die Sämereien und die jungen Pflanzen auf den Anhöhen des Nilgherri-Gebirges bereits in schönster Entwickelung stehen, wie auch auf Ceylon.

Am 31. August 1862 betrug die Zahl der auf dem Nilgherri-Gebirge cultivirten werthvollen Cinchona-Pflanzen 72,568 Stück; zu Reddiwuttum, Pyrarrah und Dodabette fanden sich schon bereits 5 Cinchona-Anpflanzungen und im östlichen Himalaya-Gebirge sind ebenfalls an ähnlichen Orten Anpflanzungen gemacht worden, welche unter der Aufsicht des Dr. Anderson stehen und zu den besten Hoffnungen berechtigen.

Die Rindensammler erkennen die echten Pflanzen von den in ihrer Gesellschaft wachsenden Bäumen an Folgendem: 1) der Saum der Blumenkrone ist mit gekräuselten Haaren besetzt; 2) die Samenkapsel springt von unten nach oben auf; 3) finden sich auf der Unterseite der Blätter in den Winkeln der Adern kleine Grübchen.

Dr. Löhr.

Notiz über Cupressus sempervirens als Heilmittel im Oriente;

von

Dr. X. Landerer.

Zu den schönsten Bäumen des Orients, die das Grab des Muselmanns beschatten, den Kirchhof als Baum der Trauer zieren und sich auch in den Gärten der Orientalen finden, gehört der Cypressenbaum, *Cupressus sempervirens*. Derselbe erreicht ein hohes Alter und im Oriente, namentlich in Konstantinopel, sah ich solche *Kyparissia*, wie sie der Orientale nennt, die ein Alter

von 4 — 500 Jahren haben sollten. Das Holz dieses Baumes, welches als unverwüstlich betrachtet wird, diente zu Mumiensärgen. Die Griechen und Römer weihten die Cypresse den Göttern und Ovid lässt den Kyparissos, Liebling des Apollo, darin verwandelt werden. Eine Menge Gutsbesitzer in Griechenland beschäftigt sich mit der Anpflanzung von Cypressen. Zu diesem Zwecke werden die reifen Samen aus den Früchten, den *Galbulis Cupressi*, herausgenommen, reihenweise in gutes Erdreich mit Sand gesäet und reichlich begossen im Schatten stehen gelassen. In solchen kleinen Ständen bleiben die jungen Pflanzen Jahre lang, sodann werden sie mit dem Ballen, d. i. mit der anhängenden Erde herausgenommen und in gutes Erdreich versetzt, wo die Bäume dann verbleiben.

Die ganz kleinen Früchte, welche die Grösse einer Erbse haben, werden destillirt, wodurch man ein sehr schönes, leichtflüssiges ätherisches Oel erhält, welches zu sehr wirksamen Salben gegen Rheumatismus verwendet wird. Bei Contusionen werden Kataplasmen aus den zu einem Brei gestossenen kleinen Früchten verwendet, und weingeistige Auszüge der grösseren Früchte stehen im Rufe, die Brüche heilen zu können. In Kleinasien wird auch aus dem Holze und den Früchten durch einen Schwelungsprocess ein Theer erzeugt, der zum Anstreichen der Schiffe und als Antisepticum jedem andern Theere vorzuziehen sein soll. Absude der *Galbuli Cupressi* sind im Oriente auch gegen chronische Blennorrhöen in Anwendung.

Ueber die Heilquellen im Oriente;

von

Demselben.

Während vor einigen Jahren der Besuch von Heilquellen in Griechenland beinahe unbekannt war, taucht derselbe jedoch seit einigen Zeit im ganzen Oriente auf. In der That verdienen es auch die griechischen Thermen, besucht zu werden, denn sie gehören zu den grossartigsten der Welt und nur wenige Patienten kehren von diesen ohne Nutzen für ihre Gesundheit zurück. Der Badegast findet zwar die ausgezeichnetsten Thermen, jedoch ohne allen Comfort, ohne Zerstreuung, ohne Etablissements, um sich vor dem schädlichen Einfluss der Elemente schützen zu können. Er ist genöthigt, für sein Bett, seine Wäsche, seine Nahrung u. s. w. selbst Sorge zu tragen; kein Gasthaus, keine Table d'hôte, keine Musik, kein Spaziergang ist vorhanden. Ein *Mpakal*, d. i. ein Kleinhändler, der an die Patienten das Nöthigste verkaufen kann und ein Hirt, der täglich oder jede Woche ein Lamm oder Schaf herbeischafft, nebst einigen Fischern müssen für den Lebensunterhalt der Badegäste sorgen. Nur in zwei griechischen Bädern finden sich Badeärzte und ein paar Badediener. So ist es in Griechenland, noch schlechter jedoch verhält es sich mit den Thermen in der Türkei. Auch die Thermen Kleinasiens, Macedoniens, Thessaliens, Albaniens und Bulgariens sind grossartig und heilkräftig zu nennen. Eben so ausgezeichnete finden sich auf den Inseln des griechischen Archipelagus und auf den türkischen Inseln. Während Thermen und Heilquellen im Allgemeinen auf den Ionischen Inseln vor der Vereinigung derselben mit Griechenland unbekannt waren, so gelang es mir schon gegen 18 solcher aufzufinden und auch bei diesen findet sich kein Badehaus, das zur Unterkunft der Badegäste dienen könnte, mithin gehören dieselben in Betreff des Comforts in die Kategorie der türkischen Heilquellen.

Was nun die griechischen Heilquellen speciell betrifft, so sind es besonders folgende, die jetzt sehr häufig besucht werden:

1. Die Pikrothermen der Insel Thermia oder Kythnos.

2. Die Herkules-Quellen auf der Insel Euböa, Quellen von Aidipso genannt, und auch die Thermen der Thermopylen.

3. Die Theiothermen von Methana und die der Insel Mylos, besonders die grossartigen Thermen von Patrudschik und von Kylini im Peloponnes. Kalte Schwefelquellen sind im Oriente sehr selten.

4. Die Chalybothermen von Santorin und von Mylos. Unter den Chalybothermen der Ionischen Inseln werden sich bald die der Insel Cerigo, die man daselbst *Siderolimni* (Eisen-See) nennt, weil sie eine Art See bilden, bedeutenden Ruf erwerben.

5. Getrunken werden sehr wenige, nur die abführenden Wässer vom Landvolke in den Frühlings-Monaten, und wegen ihrer abführenden Eigenschaften werden diese Mineralquellen *Tsirloneria* genannt.

6. Auf dem Festlande gegenüber von Hydra befindet sich ein kleiner Flecken Namens Hermione, und daselbst entquillt eine Natrokrene. Dieses ausgezeichnete Wasser, das dem von Vichy an die Seite gestellt werden kann, zeigt sich bei Leiden des uropoethischen Systems, bei Sand, Gries und Steinleiden ausgezeichnet.

Im letzten Jahre besuchten gegen 1500 Patienten diese Thermen Griechenlands und die meisten verliessen dieselben mit wiedererlangter Gesundheit.

Unter den türkischen Heilquellen sind besonders die Thermen von Brussa am meisten besucht. 5—6000 Patienten kommen jährlich nach Brussa; daselbst finden sich Badehäuser und Hôtels, so dass diese Bäder Aehnlichkeit mit den europäischen haben.

Ebenso werden seit einigen Jahren auch die Schwe-

fel-Thermen von Thessalonik besucht, jedoch existirt dort die grösste Unreinlichkeit, die man sich denken kann.

Auch zu den Halythermen von Burla oder Clazomene, einige Stunden von Ismir-Smyrna entfernt, gehen viele Patienten, so wie zu den Bädern von Jallowisch bei Konstantinopel. Die Thermen von Jallowisch sind leichte Salzquellen, da sich jedoch dort eine Menge Kirschen findet, so gehen die Patienten mehr dahin, um eine Kirschenkur damit zu verbinden. Auch Musikbanden kommen aus Konstantinopel nach Jallowisch, um den Patienten Zerstreuung zu verschaffen.

Endlich erwähne ich noch die Chalybothermen von Erzerum, einige Stunden von Trapezunt entfernt, nach denen Patienten von Konstantinopel gehen.

Es werden noch viele Jahre vergehen, bis die Regierungen dieser von der Natur glücklichen Länder diesen reichen Naturschätzen die nöthige Aufmerksamkeit zu schenken im Stande sein werden, wenn man es nicht vorzieht, dieselben zur Verpachtung europäischen Gesellschaften in die Hände zu geben, zum Wohle der leidenden Menschheit und zum Nutzen der Regierungen.

III. Monatsbericht.

Analyse der Trinkquelle, der Badequelle und der Helenenquelle zu Pyrmont.

Die Trinkquelle (der Stahlbrunnen), die Badequelle (der Brodelbrunnen) und die Helenenquelle (die frühere Klosteralleequelle) zu Pyrmont sind im Auftrage der Fürstl. Waldeckschen Regierung von Fresenius im Jahre 1864 einer neuen und umfassenden Analyse unterworfen worden.

Die Resultate derselben sind folgende.

A. Die Trinkquelle (der Stahlbrunnen).

Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, eisenartig, nicht unangenehm, schwach nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur des Wassers war am 18. März bei 5° C. Temperatur der Luft im Freien, gleich 12° C. oder 9°,6 R.

Das spec. Gewicht ergab sich bei 19°C. zu 1,00292.

In der Pyrmonter Trinkquelle sind folgende Bestandtheile enthalten.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran
Schwefels. Baryt	0,000297	0,002281
„ Strontian	0,003645	0,027094
„ Kalk	0,792931	6,089710
„ Kali	0,016485	0,126605
Jodnatrium	0.000016	0,000123
Bromnatrium	0,000090	0,000691
Salpeters. Natron	0,000158	0,001213
Chlorlithium	0,000994	0,007634
Chlorammonium	0,002103	0,016151
Chlornatrium	0,158881	1,220206
Schwefels. Natron	0,041927	0,321999
„ Magnesia	0,453298	3,481329
Phosphors. Thonerde	0,000084	0,000645
„ Kalk	0,000055	0,000422
Kohlens. Kalk	0,726982	5,583222
„ Magnesia	0,052641	0,404283

Kohlens. Eisenoxydul . .	0,055878	0,429143
„ Manganoxydul .	0,004485	0,034445
Kieselsäure	0,031782	0,244086
Summe der festen Bestandtheile	2,342732	17,992182
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,370357	2,844342
Kohlensäure, völlig freie . . .	2,395265	18,395635
Schwefelwasserstoff	starke	Spur
Summe aller Bestandtheile	5,108354	39,232159

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

Borsäure, Spur.
Organische Substanzen, geringe Spuren.
Stickgas, geringe Menge.
Leichtes Kohlenwasserstoffgas, höchst geringe Menge.
Bleioxyd, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd, Titansäure: nur im Ocker nachweisbar.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran.
Schwefels. Baryt . . .	0,000297	0,002281
„ Strontian . .	0,003645	0,027994
„ Kalk . . .	0,792931	6,089710
„ Kali	0,016485	0,126605
Jodnatrium	0,000016	0,000123
Bromnatrium	0,000090	0,000691
Salpeters. Natron . . .	0,000158	0,001213
Chlorlithium	0,000994	0,007634
Chlorammonium . . .	0,002103	0,046151
Chlornatrium	0,158881	1,220206
Schwefels. Natron . . .	0,041927	0,321999
„ Magnesia . .	0,453298	3,481329
Phosphors. Thonerde . .	0,000084	0,000645
Basisch phosphors. Kalk	0,000055	0,000422
Doppelt-kohlens. Kalk	1,046854	8,039839
„ Magnesia . .	0,080215	0,616051
„ Eisenoxydul	0,077073	0,501921
„ Manganoxydul	0,006201	0,046624
Kieselsäure	0,031782	0,244086
Summe	2,713089	20,836524
Kohlensäure, völlig freie	2,395265	18,395635
Schwefelwasserstoff . .	starke Spur	starke Spur
Summe aller Bestandtheile	5,108354	39,232159

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.
(Siehe die Zusammenstellung α.)

Auf Volumina berechnet beträgt bei der Quellentemperatur und dem Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1271,05 C.C.
Im Pfunde = 32 C. Z. 40,67 C. Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1467,6 C.C.
Im Pfunde = 32 C. Z. 46,96 C. Z.

1000 Volumina der Quelle frei entströmten Gases bestehen aus:

992,86	Vol.	Kohlensäure
7,04	„	Stickgas
0,10	„	leichten Kohlenwasserstoffs.
1000,00.		

Der Ocker der Trinkquelle ergab bei der Analyse folgende Bestandtheile:

	Proc.
Eisenoxyd	14,728
Manganoxyd	0,666
Thonerde	0,068
Kupferoxyd	0,006
Arsensäure	0,063
Kobalt- und Nickeloxydul	Spuren
Zinkoxyd, Antimonoxyd	Spuren (sehr geringe)
Kalk	35,029
Baryt	0,009
Strontian	0,125
Magnesia	0,408
Schwefelsäure	1,797
Phosphorsäure	0,357
Kohlensäure	26,731
Kieselsäure	1,067
Titansäure	Spur
Wasser und organ. Substanzen	12,083
Thon und Sand	6,875
In Summe	100,012

B. Die Badequelle (der Brodelbrunnen).

Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, eisenartig, schwach nach Schwefelwasserstoff. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbindet dasselbe eine reichliche Menge Gas, welches deutlich, aber nicht stark, nach Schwefelwasserstoff riecht.

Quellentemperatur bei 9° C. Luftwärme gleich 12°,7 C. oder 10°,16 R.

Das spec. Gewicht bei 19° C. gleich 1,00347.

In der Pyrmonter Badequelle sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze auf einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran.
Schwefels. Baryt . . .	0,000315	0,002419
„ Strontian . .	0,007962	0,061148
„ Kalk . . .	0,866840	6,657331
„ Kali	0,016004	0,122911
Jodnatrium	0,000001	0,000008
Bromnatrium	0,000077	0,000591
Salpeters. Natron . . .	0,000373	0,002855
Chlorlithium	0,000267	0,002051
Chlorammonium . . .	0,002866	0,022012
Chlornatrium	0,181013	1,390180
Schwefels. Natron . . .	0,043594	0,334802
Magnesia . .	0,604061	4,639188
Phosphors. Thonerde . .	0,000295	0,002266
„ Kalk . . .	0,000380	0,002918
Kohlens. Kalk	0,865950	6,650496
„ Magnesia . .	0,008337	0,064028
„ Eisenoxydul .	0,053926	0,414152
„ Manganoxydul .	0,005398	0,041457
Kieselsäure	0,035787	0,274844
Summe	2,693446	20,685666
Kohlensäure, mit einfach kohlens. Salzen zu Bicarbonaten verbundene	0,407905	3,132710
Summe	3,101351	23,818376
Kohlensäure, völlig freie	2,485078	19,085399
Freier Schwefelwasserstoff	Spur	Spur
Summe aller Bestandtheile	5,586429	42,903775.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

Borsäure, Spur.

Organische Substanzen, geringe Spuren.

Stickgas, geringe Menge.

Leichtes Kohlenwasserstoffgas, höchst geringe Menge.

Bleioxyd, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Titansäure: nur im Ocker nachweisbar.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran.
Schwefels. Baryt	0,000315	0,002419
„ Strontian	0,007962	0,061147
„ Kalk	0,866840	6,657331
„ Kali	0,016004	0,122911
Jodnatrium	0,000001	0,000008
Bromnatrium	0,000077	0,000591
Salpeters. Natron	0,000373	0,002865
Chlorlithium	0,000267	0,002051
Chlorammonium	0,002866	0,022011
Chlornatrium	0,181013	1,390180
Schwefels. Natron	0,043594	0,334802
„ Magnesia	0,604061	4,639188
Phosphors. Thonerde	0,000295	0,002266
„ Kalk	0,000380	0,002911
Zweifach-kohlens. Kalk	1,246968	9,576714
„ Magnesia	0,012704	0,097567
„ Eisenoxydul	0,074381	0,571246
„ Manganoxydul	0,007463	0,057316
Kieselsäure	0,035787	0,274844
Summe	3,101351	23,818376
Kohlensäure, völlig freie	2,485078	19,085399
Freier Schwefelwasserstoff	Spur	Spur
Summe aller Bestandtheile	5,586429	42,903775.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: (Siehe die Zusammenstellung α.)

Auf Volumina berechnet beträgt bei der Quellentemperatur und bei Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C. C. Wasser 1323,72 C. C.
Im Pfunde = 32 C. Zoll 42,36 C. Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C. C. Wasser 1541,00 C. C.
Im Pfunde = 32 C. Z. 49,31 C. Z.

Das der Quelle frei entströmende Gas besteht in 1000 Raumtheilen aus:

996,430 Vol. Kohlensäure
3,538 „ Stickgas
0,032 „ leichten Kohlenwasserstoffs.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Ockers ergab in 1000 Theilen:

Eisenoxyd	10,568 Proc.
Manganoxyduloxyd	0,017 „
Kobalt- und Nickeloxydul	0,005 „
Kupferoxyd	0,014 „
Bleioxyd	Spur
Zinkoxyd	sehr geringe Spur
Arsensäure	0,311 Proc.

Antimonoxyd	0,013 Proc.
Thonerde	0,026 „
Kalk	1,497 „
Magnesia	0,143 „
Baryt und Strontian	sehr geringe Spuren
Phosphorsäure	0,658 Proc.
Schwefelsäure	0,089 „
Kieselsäure	0,161 „
Titansäure	geringe Spur
Kohlensäure	0,759 Proc.
In Salzsäure unlösl. Rückstand (Thon und Sand, wasserfrei)	81,150 „
Wasser, nebst geringen Mengen organischer Materien	4,637 „
Summe	100,048 Proc.

Bei dem Umstande, dass der analysirte Ocker sich auf einem kupfernen Siebe abgesctzt hatte, bleibt es unentschieden, ob das gefundene Kupferoxyd, oder ein wie grosser Theil desselben, aus dem Wasser der Quelle herstammt.

C. Helenenquelle.

Der Geschmack dcs Wassers ist sehr angenehm, prickelnd säuerlich, mässig eisenartig, nicht nach Schwefelwasserstoff. Einen Geruch zeigt das Wasser, wenn man es im Glase prüft, kaum. Beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche wird viel Gas entbunden. Dasselbe riecht kaum merklich nach Schwefelwasserstoff. Quellentemperatur bei 6° C. oder 4,8 R. der Luft, gleich 12°,7 C. oder 10°,16 R. Das spec. Gew. crgab sich gleich 1,00374 bei 18° C. In der Pyrmonter Helenenquelle sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran.
Schwefels. Strontian	0.004337	0,033308
„ Kalk	0,980159	7,527621
„ Kali	0,015301	0,117512
Bromnatrium	0,000049	0,000376
Salpeters. Natron	0,000598	0,004593
Chlorlithium	0.000713	0,005476
Chlorammonium	0,003359	0,025797
Chlornatrium	0,174364	1,339116
Schwefels. Natron	0,036286	0,278676
„ Magnesia	0,492024	3,787744
Phosphors. Thonerde (Al^2O^3, PO^5)	0,000091	0,000699
„ Kalk (3 CaO, PO^5)	0,000212	0.001628
Kohlens. Kalk	0,697043	5.353290
„ Magnesia	0,049891	0.383163

Kohlens. Eisenoxydul	0,026574	0,204088
„ Manganoxydul	0,002501	0,019208
Kieselsäure	0,031031	0,238818
Summe	2,514533	19,311613
Kohlensäure, mit einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,343869	2,640914
Summe	2,858402	21,952527
Kohlensäure, völlig freie	2,446661	18,790356
Summe aller Bestandtheile	5,305063	40,742883.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Baryt, Spur.
Jod, deutliche Spur.
Borsäure, Spur.
Organische Substanzen, geringe Spuren.
Stickgas, geringe Menge.
Leichter Kohlenwasserstoff, höchst geringe Menge.
Schwefelwasserstoff, kaum wahrnehmbare Spur.
Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd, Titansäure: nur im Ocker nachweisbar.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran
Schwefels. Strontian	0,004337	0,033308
„ Kalk	0,980159	7,527621
„ Kali	0,015301	0,117512
Bromnatrium	0,000049	0,000376
Salpeters. Natron	0,000598	0,004593
Chlorlithium	0,000713	0,005476
Chlorammonium	0,003359	0,025797
Chlornatrium	0,174364	1,339116
Schwefels. Natron	0,036286	0,278676
„ Magnesia	0.492024	3,778744
Phosphors. Thonerde (Al^2O^3, PO^5)	0,000091	0,000699
„ Kalk ($3CaO, PO^5$)	0,000212	0,001628
Zweifach-kohlens. Kalk	1,003742	7,708738
„ Magnesia	0,076024	0,583864
„ Eisenoxydul	0,036654	0,281503
„ Manganoxydul	0,003458	0,026558
Kieselsäure	0,031031	0,238318
Summe	2,858402	21,952527
Kohlensäure, völlig freie	2,446661	18,790356
Summe	5,305063	40,742883.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
(Siehe die Zusammenstellung α.)

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Barometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C. C. Wasser 1305,5 C. C.
Im Pfunde = 32 C. Z., 41,71 C. Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C. C. Wasser 1486,4 C. C.
Im Pfunde = 32 C. Z., 47,56 C. Z.

Das aus der Helenenquelle frei entströmende Gas besteht in 1000 Vol. aus:

Kohlensäure	957,14	Vol.
Stickgas	42,30	„
Leichtem Kohlenwasserstoff	0,56	„
	1000,00	Vol.

Der aus der Helenenquelle sich absetzende Ocker enthält:

Eisenoxyd	57,301	Proc.
Manganoxyduloxyd	0,146	„
Thonerde	0,167	„
Kupferoxyd	0,017	„
Arsensäure	0,330	„
Kobaltoxydul / Nickeloxydul	0,048	„
Zinkoxyd / Antimonoxyd	sehr geringe Spuren	
Kalk	7,384	Proc.
Baryt / Strontian	Spuren	
Magnesia	0,654	Proc.
Schwefelsäure	0,063	„
Phosphorsäure	0,990	„
Kohlensäure	6,798	„
Kieselsäure	2,45	„
Titansäure	Spur	
Wasser und organische Substanzen	8,961	„
Thon und Sand	14,762	„
	100,075	Proc.

D. Vergleichende Uebersicht

der drei untersuchten Pyrmonter Mineralquellen, in Betreff der im Wasser selbst nachweisbaren Bestandtheile. (In Bezug auf die nur im Ocker nachweisbaren Bestandtheile vergleiche die einzelnen Analysen.)

Gehalt an Granen im Pfunde = 7680 Gran.

	Trinkquelle	Brodelbrunnen	Helenenquelle
Schwefels. Baryt	0,002281	0,002419	Spur
„ Strontian	0,027994	0,061148	0,033308
„ Kalk	6,089710	6,657331	7,527621

Schwefels. Kali	0,126605	0,122911	0,117512
Jodnatrium	0,000123	0,000008	Spur
Bromnatrium	0,000691	0,000591	0,000376
Salpetersaures Natron	0,001213	0,002865	0,004593
Chlorlithium	0,007634	0,002051	0,005476
Chlorammonium	0,016151	0,022011	0,025797
Chlornatrium	1,220206	1,390180	1,339116
Schwefelsaures Natron	0,321999	0,334802	0,278676
Borsaures Natron	Spur	Spur	Spur
Schwefelsaure Magnesia	3,481329	4,639188	3,778744
Phosphors. Thonerde Al^2O^3, PO^5	0,000645	0,002266	0,000699
„ Kalk $3 CaO, PO^5$	0,000422	0,002918	0,001628
Zweifach-kohlens. Kalk	8,039839	9,576714	7,708738
„ Magnesia	0,616051	0,097567	0,583864
„ Eisenoxydul	0,591921	0,571246	0,281503
„ Manganoxydul	0,047624	0,057316	0,026558
Kieselsäure	0,244486	0,274844	0,238318
Organische Substanzen	Spuren	Spuren	Spuren
Summe	20,836524	23,818376	21,952527
Freie Kohlensäure	18,395635	19,085398	18,790356
Schwefelwasserstoff	starke Spur	Spur	kaum wahrnehmbare Sp.
Stickgas	gr. Menge	gr. Menge	gr. Menge
Leichter Kohlenwasserstoff	Spur	Spnr	Spnr
Summe aller Bestandtheile	39,232159	42,903775	40,742883
Bei den Quellentemperaturen kommen auf 1000 C.C. dieser Wasser von der freien Kohlensäure als Gas	1271,1 C.C.	1323,7 C.C.	1303,5 C.C.
Von der freien und halbgebundenen Kohlensäure	1467,6 C.C.	1541,0 C.C.	1486,4 C.C.

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 95. 2 u. 3.*) ***B.***

Analyse der Quelle des Mauerbades in Augsburg.

Das Mauerbad besteht schon länger als 600 Jahre; seine Quelle, obwohl nahe beim Lechkanal, kommt mit demselben in keine Berührung, und hat, von der Witterung nicht beeinflusst, immer helles, klares Wasser. Dasselbe ist klar, von mildem Geschmacke und hat, direct in der Quelle geprüft, die stetige Temperatur von $8^1/_2{}^0$R. Lackmus und Curcuma erleiden dadurch keine Veränderung ihrer Farbe. Spec. Gew. 1,00062.

Die Zusammensetzung ist nach C. Eckert:

	In 16 Unzen		In 1000 Theilen
Kali	0,223800	Gran	0,029140 Th.
Natron	0,146300	„	0,019050 „
Kalk	1,101900	„	0,143480 „
Magnesia	0,347620	„	0,045260 „
Ammoniumoxyd	0,074900	„	0,009750 „
Eisenoxydul	0,004212	„	0,000548 „

Organische Substanzen	0,093300 Gran	0,129336 Th.
Kieselsäure	0,122200 „	0,015910 „
Schwefelsäure	0,128200 „	0,016690 „
Lithion	0,033560 „	0,004370 „
Chlor	0,331500 „	0,043160 „
Salpetersäure	0,718400 „	0,093540 „
Phosphorsäure	0,058400 „	0,007620 „
Kohlensäure	2,332000 „	0,303650 „
Summe	6,616382 Gran	0,861504 Th.

oder wenn man die Basen, Säuren und das Chlor nach ihren Affinitäten mit einander verbindet und die Carbonate als doppelt-kohlensaure Salze berechnet:

	In 16 Unzen	In 1000 Theilen
Chlornatrium	0,276120 Gran	0,035950 Th.
Chlorkalium	0,344860 „	0,044900 „
Schwefels. Kali	0,009960 „	0,001297 „
„ Kalk	0,200170 „	0,026060 „
Phosphors. Kalk (3 CaO + PO^5)	0,126730 „	0,016500 „
Salpetersaurer Kalk	1,090900 „	0,142044 „
Doppelt-kohlensaur. Kalk	1,503310 „	0,195700 „
„ Eisenoxydul	0,009400 „	0,001224 „
„ Magnesia	1,112384 „	0,144840 „
„ Ammoniumoxyd	0,201600 „	0,026250 „
„ Lithion	0,136100 „	0,017723 „
Freie Kohlensäure	0,416712 „	0,054260 „
Kieselsäure	0,122200 „	0,015910 „
Stickstoffhaltige organische Materie	0,993300 „	0,129336 „
Summe	6,543746 Gran	0,851994 Th.

(*Wittstein's Vierteljahrschr. Bd. 14. S. 161.*) *B.*

Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Schillingsfürst (Bayern).

Die Mineralquelle entspringt in einem Thale des Forstdistrictes Dietrichsbuck, 1/4 Stunde von Schillingsfürst. Das Thal ist gegen Ost, Süd und Südwest von Waldhöhen, gegen Norden von hügeligem Ackerland umschlossen und gegen West und Nordwest freiliegend. Die Temperatur der Quelle betrug am 15. August 1864 Mittags 1 Uhr 17°,5 C. Lufttemperatur 10° C., die Wassermenge per Minute 2,7 Liter.

Zufolge der chemischen Analyse von Max Zängerle enthält das Schillingsfürster Mineralwasser:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

	In 1000 Theilen	Im Pfde. zu 16 Unzen = 7680 Gran.
Schwefels. Kali	0,00086	0,00661
„ Natron	0,00710	0,05453
Chlornatrium	0,00811	0,06226
Kohlens. Natron	0,11762	0,90335
„ Kalk	0,13600	1,04448
„ Magnesia	0,01344	0,10322
„ Eisenoxydul	0,00467	0,03588
Kieselsäure	0,01150	0,08832
Phosphorsäure, Thonerde	Spuren	
Organische Materien	0,00763	0,05861
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile	0,30693	2,35726
direct bestimmt	0,30750	2,36160
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,11747	0,90222
Kohlensäure, freie	0,01774	0,13629
Summe aller Bestandtheile	0,44214	3,39577.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran
Schwefels. Kali	0,00086	0,00661
„ Natron	0,00710	0,05452
Chlornatrium	0,00810	0,06226
Doppelt-kohlens. Natron	0,16645	1,27833
„ Kalk	0,19584	1,50405
„ Magnesia	0,02048	0,15729
„ Eisenoxydul	0,00644	0,04949
Kieselsäure	0,01150	0,08832
Phosphorsäure, Thonerde	Spuren	
Organische Materien	0,00763	0,05861
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile	0,42440	3,25948
Kohlensäure, freie	0,01774	0,13629
Summe aller Bestandtheile	0,44214	3,39577.

(*N. Repert. für Pharmac. Bd. 14. 1.*) ***B.***

Eine neue Analyse der Waldquelle in Marienbad.

Lucka theilt nachstehend im Interesse der sehr nahen Verwandtschaft der Waldquelle in Marienbad mit dem Salzbrunnen im gleichnamigen Badeorte in Oberschlesien, die Analyse der von Ragsky vorgenommenen Untersuchung der Marienbader Waldquelle mit und lässt der leichteren Vergleichung halber mit der genannten auch die des Salzbrunnens hierneben erfolgen.

Es sind enthalten in 16 Unzen:

	der Waldquelle	des Salzbrunnens
Kohlensaures Natron . . .	7,673	8,81 Gran
Schwefels. Natron	8,153	3,98 „
„ Kali	1,496	—
Chlornatrium	2,821	1,12 „
Kohlens. Magnesia	3,011	1,00 „
„ Kalk	2,928	2,02 „
„ Eisenoxydul . . .	0,137	0,07 „
„ Lithion	0,041	—
Basisch phosphorsaurer Kalk	0,074	—
Kieselerde	0,778	0,24 „
Mangan und Strontian . .	Spuren	Spuren
Humusartige Materie sammt Verlust	0,073	—
Summe aller fixen Bestandtheile	27,185	18,23 Gran
Die Menge der Kohlensäure in 16 Unzen beträgt in Cubikzoll	26,214	40,00 „

Aus diesem Vergleiche geht im Allgemeinen hervor, dass die Waldquelle reicher an fixen Bestandtheilen, der Salzbrunnen reicher an freier Kohlensäure ist, der Gehalt an kohlensaurem Natron ist nur 7 : 8, der des Glaubersalzes dafür nur 8 : 4 = 2 : 1 — d. i. die Waldquelle hat doppelt so viel Glaubersalz als der Salzbrunnen, eben so ist das Verhältniss des kohlensauren Eisenoxyduls in beiden Quellen. (*Balneol. Skizzen 3. Reihe.*) *B.*

Chemische Analyse der Mineralquellen von Johannisbrunn in Mähren; von E. Ludwig.

Die Quellen entspringen auf einer Moorwiese, welche sich längs der Mora hinzieht. Am südlichsten Theile des Thales, in geringer Entfernung vom Flusse, entspringt die am längsten bekannte Quelle, der Johannisbrunnen, etwa 80 Klafter von dieser in nördlicher Richtung die Paulaquelle und in der Mitte zwischen beiden wurde im Herbste 1863 die „neue Quelle“ erbohrt.

Die Temperatur der Quellen ist durch alle Jahreszeiten sehr constant und ändert sich kaum mehr als um 1° R. Am 12. März 1864 wurden zu verschiedenen Tageszeiten bei verschiedenen Temperaturen der Luft die Temperaturen der Quellen bestimmt und constant für den Johannisbrunnen 7° R., für die neue Quelle 4°,8 R. und für die Paulaquelle 6° R. gefunden.

Die in den drei Quellen aufsteigenden Gasblasen bestehen aus reiner Kohlensäure. Das Wasser der Quellen ist im frischgeschöpften Zustande vollkommen krystallklar, besitzt angenehm säuerlichen, dabei etwas herben

Geschmack, ist geruchlos, reagirt auf Lackmuspapier etwas sauer, diese Reaction verschwindet beim Eintrocknen; die des gekochten Wassers ist alkalisch.

Spec. Gewicht des Wassers des Johannisbrunnens = 1,00148, der neuen Quelle = 1,001898 und der Paulaquelle = 1,00182.

Die Wässer der drei genannten Quellen lassen sich als alkalisch-erdige Eisenwässer bezeichnen, da sie im Pfunde theils mehr als $^1/_2$ Gran, theils nahezu $^1/_2$ Gran kohlensaures Eisenoxydul enthalten und die Menge der schwefelsauren Salze und der Chlorverbindungen sehr gering ist. Der grosse Gehalt an Kohlensäure und die verhältnissmässig geringe Menge der organischen Substanzen machen die Wässer besonders werthvoll und ermöglichen die lange Haltbarkeit derselben in gut verschlossenen Flaschen.

Es enthalten 10,000 Theile Wasser des

	Johannisbrunnen	der neuen Quelle	der Paulaquelle	
Kieselsäure	0,707	0,613	0,715	Theile
Schwefelsäure	0,106	0,168	0,102	„
Chlor	0,011	0,015	0,011	„
Eisenoxydul	0,498	0,381	0,375	„
Kalk	1,930	2,932	3,427	„
Talkerde	0,755	1,016	1,016	„
Kali	0,056	0,032	0,049	„
Natron	0,590	0,705	0,672	„
Organische Substanz	0,069	0,094	0,101	„
Kohlensäure, gebunden	3,025	4,024	4,476	„
„ halbgebunden	3,025	4,024	4,476	„
„ freie	22,203	21,888	25,089	„

Spuren von Phosphorsäure, Thonerde, Manganoxydul und Lithion in allen drei Wässern.

Summe der fixen Bestandtheile berechnet	7,490	9,746	10,759	Theile
Direct bestimmt	7,514	9,726	10,751	„

Zu Salzen vereinigt:

Schwefelsaures Kali	0,104	0,077	0,090	„
„ Natron	0,103	0,250	0,108	„
Chlornatrium	0,018	0,025	0,018	„
Kohlens. Natron	0,915	0,885	1,052	„
„ Kalk	3,443	5,240	6,122	„
„ Talkerde	1,578	2,134	2,134	„
„ Eisenoxydul	0,802	0,615	0,605	„
Kieselerde	0,707	0,613	0,715	„
Organische Substanz	0,069	0,094	0,101	„
Halbgebundene CO^2	3,025	4,024	4,476	„
Freie CO^2	22,203	21,888	25,089	„
oder bei normalem Luftdruck u. Temp. d. Quelle	12312,4	11366,8	13108,6	C.C.
Summe der fixen Bestandtheile berechnet	7,490	9,746	10,759	Theile

Dazu Spuren von kohlensaurem Lithion, Manganoxydul und phosphorsaurer Thonerde.

In 1 Wiener Pfunde = 7680 Gran Wasser sind enthalten:

	Johannisbrunnen	Neue Quelle	Paulaquelle	
Schwefels. Kali	0,0799	0,0591	0,0691	Gran
„ Natron	0,0791	0,1920	0,0829	„
Chlornatrium	0.0138	0,0192	0,0138	„
Kohlens. Natron	0,7027	0,6797	0,8079	„
„ Kalk	2,6442	4,0243	4,7017	„
„ Talkerde	1,2119	1,6389	1,6389	„
„ Eisenoxydul	0,6159	0,4723	0,4646	„
Kieselsäure	0,5430	0,4708	0,5491	„
Organische Substanz	0,0530	0,0722	0,0776	„
Halbgeb. Kohlensäure	2,3232	3,0904	3,4376	„
Freie Kohlensänre	17,0519	16,8100	19,2684	„
od. bei normal. Luftdruck u. Temp. der Quelle	517,33	477,60	550,78	Wiener Cub.-Zoll

Dazu Spuren von kohlensaurem Lithion, Manganoxydul und phosphorsaurer Thonerde.

Summe der fixen Bestandtheile berechnet	5,7523	7,4849	8,2629	Gran
Summe der fixen Bestandtheile gefunden	5,7707	7,4695	8,2568	„

(*Wiener Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. L. Bd. II. Heft. II. Abth. S. 247—258.*) *H. Ludwig.*

Analyse der Constantinsquelle zu Gleichenberg in Steiermark; von J. Gottlieb.

Das Wasser perlt sehr lebhaft und besitzt den angenehm salzigen Geschmack eines starken Natronsäuerlings.

	10000 Theile derselben enthalten:		1 Civilpfd. (7608 Gran) derselben enthält:	
Einfach-kohlens. Kali	0,5603	Theile	0,4302	Gran
„ Natron	25,1216	„	19,2911	„
„ Lithion	0,0491	„	0,0377	„
Schwefelsaures Natron	0,7950	„	0,6106	„
Phosphorsaures Natron = $2\,NaO, HO, cPO^5$	0,0170	„	0,0130	„
Chlornatrium	18,5131	„	14,2161	„
Einfach-kohlens. Baryt	0,0021	„	0,0010	„
„ Kalk	3,5436	„	2,7211	„
„ Talkerde	4,7420	„	3,6414	„
„ Manganoxydul	0,0063	„	0,0048	„
„ Eisenoxydul	0,0343	„	0,0263	„
Normale phosphorsaure Thonerde	0,0079	„	0,0060	„
Kieselerde	0,6343	„	0,4870	„
Summe der fixen Bestandtheile	54,0266	Theile	41,4863	Gran

Summe der fixen Bestandtheile	54,0266 Theile	41,4863 Gran
Die zur Bildung der doppeltkohlens. Salze erforderliche Menge Kohlensäure	14,6961 „	11,2850 „
Die freie absorbirte Kohlensäure	22,6610 „	17,4050 „
Summe aller wägbaren Bestandtheile . . .	91,3837 Theile	70,1763 Gran

nebst Spuren von Strontian.

Dem Volumen nach beträgt die freie, bloss absorbirte Kohlensäure in 10000 Raumtheilen bei der Quellentemperatur von 16⁰,4 Cels. 12097 Raumtheile. Die durch Abdampfen erhaltene Gesammtmenge der festen Bestandtheile ergab für 10000 Theile Wasser 54,2890 Theile, welche Zahl mit der sich aus den Einzelnbestimmungen ergebenden 54,0266 nahe übereinstimmt. Nach Jod, Brom, Fluor, Titansäure, durch HS fällbare Metalle, Ammoniak, Salpetersäure, Rubidium, Cäsium und organischen Substanzen wurde gesucht, sie konnten aber nicht aufgefunden werden. 100 Raumtheile des im Brunnen frei aufsteigenden Gases enthielten 98,63 Vol. CO^2, 0,98 Vol. N und 0,39 Vol. Sauerstoffgas. Das spec. Gewicht des Wassers fand Gottlieb = 1,00572. Schrötter, welcher die Quelle 1834 analysirte, fand ihr spec. Gew. = 1,00563, ihre Temperatur, welche sehr unabhängig von der Lufttemperatur ist = $16^0,4$ C. und ihre Ergiebigkeit zu 1880 österreich. Eimer binnen 24 Stunden. Nach den Beobachtungen des gegenwärtigen ersten Brunnenarztes des Kurorts Dr. Prasil ist die tägliche Quantität des aus dem Trichterrohre fliessenden Wassers der Constantinsquelle 806 österreich. Eimer.

Schrötter's Analyse der Constantinsquelle im Jahre 1834 hatte in 1 Civilpfde. ergeben:

19,2983	Gran	NaO, CO^2
2,7287	„	CaO, CO^2
3,2056	„	MgO, CO^2
0,6858	„	NaO, SO^3
14,2418	„	NaCl
0,4070	„	SiO^2
40,5672	Gran	Summe der fixen Bestandtheile.

H. Ludwig.

Analyse der Klausenquelle nächst Gleichenberg in Steiermark; von J. Gottlieb.

Die Klausenquelle (das Klausener Stahlwasser) zeigt bei einer Luftwärme von 22^0 C. die Temperatur $10^0,5$ C. Es perlt nur schwach, ist ungemein klar und zeigt einen

eigenthümlichen, eisenhaft schrumpfenden, aber nicht unangenehmen Geschmack. Einen Unterschied zwischen dem spec. Gewichte des Klausener Stahlwassers und des destillirten Wassers konnte Gottlieb nicht finden. Ritter von Holger, welcher dieses Wasser 1829 untersuchte, wollte Lithion darin gefunden haben. Gottlieb suchte vergebens danach; eben so wenig konnte er darin Titansäure, Fluor, Brom, Jod, Borsäure, Salpetersäure, Ammoniak, noch durch HS fällbare Metalle darin finden.

10000 Theile der Klausenquelle enthalten:		1 Civilpfd. (7680 Gran) derselben enthalten:
Schwefelsaures Kali	0,0695 Theile	0,0533 Gran
„ Natron	0,1100 „	0,0844 „
Phosphorsaures Natron (2 NaO, HO, ᶜPO⁵)	0,0148 „	0,0113 „
Chlornatrium	0,0019 „	0,0014 „
Einfach kohlens. Natron	0,1464 „	0,1124 „
„ Eisenoxydul	0,1037 „	0,0797 „
„ Kalk	0,2357 „	0,1811 „
„ Talkerde	0,0590 „	0,0454 „
Normale phosphorsaure Thonerde	0,0098 „	0,0075 „
Kieselerde	0,7127 „	0,5474 „
Summe der fixen Bestandtheile	1,4635 Theile	1,1239 Gran
Die zur Bildung der doppelt-kohlensauren Salze erforderliche Kohlensäure	0,2472 „	0,3797 „
Die frei absorbirte Kohlensäure	18,5965 „	14,0923 „
Summe aller wägbaren Bestandtheile	20,3072 Theile	15,5959 Gran

nebst Spuren von Mangan, Baryt, Strontian und organischer Substanz.

Dem Volumen nach beträgt die freie, bloss absorbirte Kohlensäure bei der Quellentemperatur von 10⁰,5 C. für 10,000 Raumtheile 9720 Vol. Die festen Bestandtheile der Klausenquelle enthalten in 100 Theilen 8,21 Th. kohlensaures Eisenoxydul und die bedeutende Menge von 52,98 Th. Kieselerde. (*Wien. Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. XLIX. Bd. III. Heft. II. Abth. S. 351 — 367.*) *H. Ludwig.*

Chemische Analyse der Heilquelle zu Müllaken in Oberösterreich.

Ausgeführt in Redtenbacher's Laboratorium von Anton Effenberger.

Temperatur des Wassers 7⁰ R. Spec. Gew. = 1,0002. 10,000 Theile des Wassers enthalten:

SO^3	Cl	CO^2	SiO^2	FeO	Al^2O^3
0,130	0,051	2,247	0,343	0,005	0,006

CaO	MgO	KO	NaO	org. Substanz
0,413	0,157	0,105	0,033	0,340

Auf Salze berechnet enthalten 10,000 Th. Wasser:

0,190	Theile	KO, SO^3
0,084	„	Na Cl
0,076	„	CaO, SO^3
0,682	„	CaO, CO^2
0,329	„	MgO, CO^2
0,008	„	FeO, CO^2
0,006	„	Thonerde Al^2O^3
0,343	„	Kieselerde SiO^2
0,340	„	organische Substanz
1,772	„	freie Kohlensäure
2,080	Theile	Summe der fixen Bestandtheile gefunden im Ganzen
2,058	„	Summe der fixen Bestandtheile aus den Einzelbestandtheilen berechnet.

(*Wiener Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. LI. Bd. III. Heft. Jahrg. 1865. März. II. Abth. S. 252—255.*)

H. Ludwig.

Analyse des Jodquellensalzes von Hall in Oberösterreich.

Ausgeführt von Anton Effenberger im chemischen Laboratorium des Prof. Redtenbacher.

Dieses Salz wird nach Angabe der Badeverwaltung zu Hall durch vorsichtiges Abdampfen des Haller Jodwassers erhalten; es ist sehr hygroskopisch, von etwas bräunlicher Farbe und riecht deutlich nach Jod. Beim Lösen desselben in Wasser bleiben 0,42 Proc. unlösliche Bestandtheile zurück, welche braun gefärbt sind und Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Kohlensäure und organische Substanz enthalten. Das davon befreite Salz giebt eine bräunlich-gelb gefärbte, nach Jod riechende wässerige Lösung.

100 Grm. solchen Jodquellensalzes enthalten:

Na	K	Ca	Mg	Cl	Br
37,21	0,73	0,51	0,43	59,02	0,28

J	Unlösliches	Summe
0,23	0,42	98,83

Auf Salze berechnet:

KCl	NaCl	CaCl	MgCl	MgBr	MgJ
1,39	94,59	1,43	0,08	0,32	0,26

MgO, CO^2	Unlösliches	Summe
1,20	0,42	99,69

Zur Vergleichung theilt Effenberger die im Jodwasser von Hall selbst gelösten Salzmengen nach der Analyse von Dr. Kauer mit.

100 Grm. Salze des Jodwassers enthalten hiernach:

KCl	NaCl	H^4NCl	CaCl	MgCl	MgBr
0,30	92,82	0,55	3,06	1,85	0,44

MgJ	FeO, CO^2	Al^2O^3	SiO^2	Summe
0,32	0,03	0,11	0,19	99,67

Die relativen Mengen der wichtigsten Bestandtheile im Haller Jodquellensalze bieten also im Vergleich zu denen des Haller Jodwassers keinen wesentlichen Unterschied dar. (*Wiener Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. LI. Bd. IV. u. V. Heft. Jahrg. 1865. April u. Mai. II. Abth. S. 521—525.*) *H. Ludwig.*

Eine lithionreiche Mineralquelle in England

ist in der Nähe von Redrouth in Cornwall entdeckt worden; sie hat eine Temperatur von 50⁰; spec. Gew. 1,007 bei 15 Proc. und liefert innerhalb 24 Stunden 400 Kilogrm. Chlorlithion. Sie enthält nach W. A. Miller in 1 Gallone (4,543 Liter):

	Grains
Chlorkalium	14,84
Chlorlithium	26,05
Chlornatrium	363,61
Chlormagnesium	8,86
Chlorcalcium	212,17
Schwefels. Kalk	12,17
Kieselsäure	3,65
	645,45

nebst Spuren von Chlorcäsium, Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Ausserdem 8,91 Cubikzoll Gas, bestehend in 1,89 Kohlensäure, 1,72 Sauerstoff und 5,30 Stickstoff. (*Kosmos. — Chem. Centrbl. 1865. 34.*) *B.*

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Wässern.

C. Weltzien bedient sich folgender Methode: Das zu untersuchende Wasser wird eingedampft, durch vorsichtigen Zusatz von Natroncarbonat der Kalk und die Magnesia als Carbonate gefällt und die vorhandenen Kalk- und Magnesianitrate in Natronnitrat übergeführt, die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit fein vertheiltem Kupfer (aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt) gemengt. Dann füllt man das Gemenge in eine Verbrennungsröhre und bestimmt nach bekannter Methode den Stickstoff als Gas. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXII. 215—219.*) *G.*

Vergiftung durch Application von Jodtinctur auf die Haut.

Ein indischer Emigrant, 17 Jahre alt, hatte einige Drüsen in der Gegend der Ohrspeicheldrüse geschwellt. Man machte auf der kranken Partie eine Bepinselung mit einer starken Solution von Jodtinctur. 5 Stunden darnach hatte der Patient Erbrechen und flüssige, gelbe Darmentleerungen. Am folgenden Morgen zeigte er alle Symptome des Jodismus. Puls klein und schnell, Angst, heftiger Durst, ein Gefühl von Brennen im Unterleibe, Erbrechen, Diarrhöe, Harnverhaltung.

Ungeachtet der gewöhnlichen Behandlung mit Opiaten, Amylon etc. trat der Tod 30 Stunden nach der Anwendung der Tinctur ein. Der Leichenbefund zeigte nichts Bemerkenswerthes, die Blase enthielt nur 45 Grm. Jodspuren zeigenden Harn. (*Med. Times. — Bull. génér. de thérap. — Ztschr. des allg. österr. Apoth.-Ver. 1865. 11.*)

B.

Ueber eine neue Eigenschaft des Schwefels.

Schon früher haben Moutier und Dietzenbacher darauf aufmerksam gemacht, dass Schwefel, mit $^{1}/_{400}$ Jod erhitzt, nach dem Erkalten weich, plastisch und in Schwefelkohlenstoff zum grössten Theile unlöslich wird. In neuerer Zeit haben dieselben beobachtet, dass der Schwefel auch durch verschiedene organische Körper, wie Naphthalin, Paraffin, Kreosot, Campher, Terpenthinöl in gleicher Weise modificirt wird, wie durch Jod. Schwefel mit einer

zwischen $^1/_{400}$ und $^1/_{600}$ seines Gewichtes schwankenden Menge dieser verschiedenen Substanzen wurde erhitzt und dann in dünner Schicht auf einer Porcellanplatte ausgegossen. Nach dem Erkalten hat man einen weichen, schwarzen, plastischen und ductilen Teig, welcher nur sehr langsam den Zustand des harten und spröden Schwefels wieder annimmt. Spuren von Campher führen diese Modification leicht herbei. So gering auch die Menge des angewendeten Camphers sein mag, so hält der Schwefel doch noch weit weniger davon zurück. Wird solcher Schwefel mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so bleibt ein unlöslicher Rückstand, dessen Gewichtsmenge bis zu $^2/_3$ von der des Schwefels steigen kann und es krystallisiren dunkelrothe Octaëder von Schwefel aus.

Fettes Oel und Wachs liefern hingegen einen weichen Schwefel, welcher in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich ist.

Die Temperatur, bis zu welcher der Schwefel erhitzt werden muss, um diese Modificationen zu bilden, hängt von der Natur der ihm zuzusetzenden Substanzen ab. Der Campher ruft diese Modification des Schwefels bei einer Temperatur von 230° C. hervor. Naphthalin und Terpenthinöl aber bewirken diese Modification erst bei einer weit höheren Temperatur.

Von der Ansicht ausgehend, dass bei dieser Modification des Schwefels der Kohlenstoff der organischen Substanz die Hauptrolle spielt, untersuchten Moutier und Dietzenbacher auch die Wirkung des Kienrusses, der Zuckerkohle und der Holzkohle auf den Schwefel, indem 1 Th. Kohle mit 1000 Th. Schwefel erhitzt wurde. Dieser Versuch gab ein gleiches Resultat, wie bei den vorhergehenden Versuchen: einen weichen plastischen, in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslichen Schwefel. Der Kohlenstoff modificirt die Eigenschaften des Schwefels bei einer Temperatur von 270° C. Erhitzt man bei dieser Temperatur in dem Oelbade reinen Schwefel und gleichzeitig mit Kohlenstoff versetzten Schwefel, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied; der reine Schwefel bildet eine zähe, fadenziehende, der kohlehaltige Schwefel dagegen eine sehr dünne Flüssigkeit. (*Compt. rend. — Dingl. polyt. Journ. Bd. 176.*) *B.*

Das Verhalten des Schwefels und der schwefligen Säure zu Wasser bei hoher Temperatur.

C. Geitner hat gefunden, dass die in Wasser gelöste schweflige Säure sich schon bei 170° bis 180° in Schwefel und Schwefelsäure zersetzt, und zwar nicht allein bei concentrirter Lösung, sondern sogar noch bei einer Verdünnung von 1 Vol. mit SO^2 bei 0° gesättigten Wassers mit dem zwanzigfachen Volumen reinen Wassers. Im letzteren Falle war die Zersetzung bereits nach zwei Stunden vollständig, im ersteren erst nach vielen Tagen. Die zugeschmolzene Röhre, in welcher die Erhitzung vorgenommen war, wird dabei stark angegriffen und giebt beim Oeffnen einen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Das Auftreten dieses Gases rührt daher, dass der Schwefel schon bei 100° auf Wasser zersetzend einwirkt und Schwefelwasserstoff bildet.

Der Schwefel scheidet sich beim Zerfallen der schwefligen Säure stets in geschmolzenen Tropfen aus. Sind noch Metalle zugegen, so entstehen Schwefelmetalle. Der Verfasser hat das Verhalten der einzelnen Metalle genauer studirt.

Eisen mit schwefliger Säure bei 200° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, liefert messinggelbe Krusten von Schwefeleisen, während in Lösung neben schweflig- und unterschwefligsaurem Eisenoxydul auch viel schwefelsaures enthalten war. Die gelben Krusten verhielten sich ganz wie Schwefelkies. Eisenoxydul gab unter gleichen Verhältnissen krystallinische Krusten von Schwefeleisen, welche unter dem Mikroskope deutlich die Flächen des Octaëders und Würfels zeigten. Noch deutlicher bilden sich die Krystalle bei der Behandlung von Basaltpulver mit schwefliger Säure. Zink gab nur amorphes Schwefelzink, Schwefel und schwefelsaures Zinkoxyd. Nickel lieferte Krystalle von der Zusammensetzung Ni^3S^4; Kobalt amorphes Schwefelmetall und Schwefel; Cadmium amorphes Schwefelmetall und spiessförmige, so wie sechsseitig säulenförmige Krystalle; Zinn Zinnoxydhydrat, Einfach- und Doppelt-Schwefelzinn; Blei kein Schwefelblei, sondern nur Schwefel und schwefelsaures Bleioxyd; Wismuth nur geringe Mengen von Schwefelwismuth. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Kupfer. Es erfolgt hierbei keine Abscheidung von Schwefel, sondern es bildet sich nur eine kleine Menge von Schwefelkupfer, die sich nur langsam vermehrt. Selbst nach vierwöchentlichem Erhitzen

von Kupfer mit schwefliger Säure war die letztere noch nicht vollständig zersetzt. Es war freie Schwefelsäure vorhanden, aber nur eine kleine Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd in Lösung.

Quecksilber wird von schwefliger Säure wenig angegriffen, die Säure zersetzt sich unter Ausscheidung von Schwefel und das Metall überzieht sich nur mit einer dünnen braunen Haut von Schwefelquecksilber. Silber, ähnlich behandelt, giebt Schwefelsilber, welches unter dem Mikroskope deutlich die verzerrten Formen des natürlichen Silberglanzes zeigt. Dieselben Krystalle wurden aus schwefliger Säure und salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Gold und Platin bleiben, mit schwefliger Säure erhitzt, unverändert. Arsen scheidet in der schwefligen Säure Schwefel ab, verändert sich aber nicht in Schwefelmetall, wogegen arsenige Säure neben Schwefelsäure in Lösung geht. Antimon giebt kleine Krystalle, die unter dem Mikroskope als ein Aggregat spiessförmiger Krystalle erscheinen, wie solche für das natürlich vorkommende Grauspiessglanzerz charakteristisch sind.

Es wurde auch der Versuch gemacht, durch Einwirkung der schwefligen Säure auf die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk krystallisirte schwefelsaure Salze hervorzubringen. Es gelang dies aber nur beim Kalk. Interessant ist es, dass bei diesen Versuchen die Flüssigkeit, sobald sie über 150^0 erhitzt wurde, sich blau färbte, die blaue Farbe aber beim Erkalten wieder verlor. Doch lieferten alle Experimente, die blaue Farbe zu fixiren und Ultramarin auf flüssigem Wege darzustellen, ein negatives Resultat. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 350—365.*) *G.*

Ueber die Verbindung der Schwefelsäure mit der chlorsalpetrigen, der salpetrigen und Untersalpetersäure.

1. Die unter den dampfförmigen Zersetzungsproducten des gelinde erwärmten Königswassers befindliche chlorsalpetrige Säure, welche mit mehren flüchtigen Chlormetallen krystallisirbare Verbindungen eingeht, kann nach R. Weber mit wasserfreier Schwefelsäure zu einer nach einer einfachen Formel zusammengesetzten, krystallinischen weissen Verbindung vereinigt werden. Zur Darstellung derselben verfährt man auf folgende Weise. In einem kleinen Kölbchen mit abgeschliffenem Rande fängt

man die aus starkem Vitriolöl entwickelten Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf, wendet zur Kühlung des Kolbens nur kaltes Wasser, nicht Eis an und erhält dann die wasserfreie Schwefelsäure als Flüssigkeit, welche beim Erkalten in zugeschmolzenen Gefässen erstarrt und krystallisirt. In das die noch flüssige Säure enthaltende, von aussen gut gekühlte Kölbchen lässt man die durch Erwärmen von Königswasser erzeugten Dämpfe, nachdem man sie zuvor mittelst Chlorcalcium entwässert hat, eintreten, indem man das Zuleitungsrohr durch eine Oeffnung in der Glasplatte einführt, mit der man den Kolben möglichst dicht verschliesst. Die Verbindung findet unter sehr energischer Wärmeentbindung statt, so dass man den Zutritt des Dampfes der chlorsalpetrigen Säure mässigen und für gute Abkühlung sorgen muss. An den Wandungen des Kolbens fliesst eine Flüssigkeit von öliger Consistenz herab. Wenn die Heftigkeit der Einwirkung nachlässt und der Inhalt des Kolbens mehr und mehr erkaltet, so wird die Masse fest und über ihr verbleiben Dämpfe von chlorsalpetriger Säure, welche von der durch die erzeugte Verbindung eingeschlossenen, noch unverbundenen Schwefelsäure nur schwer absorbirt werden. Alsdann muss man gelinde erwärmen und auf die geschmolzene Masse die Dämpfe der chlorsalpetrigen Säure noch längere Zeit einwirken lassen. Wenn gelbrothe Dämpfe über der bei gelinder Wärme geschmolzenen Masse sich erhalten, so ist die Absorption beendigt.

Die auf diese Weise erzeugte Verbindung ist weiss, blätterig krystallinisch, sie erinnert im Aeussern an Stearinsäure; sie ist unzersetzt schmelzbar und färbt sich in der Wärme gelb. An der Luft wird sie bald feucht, mit Wasser zerlegt sie sich unter Bildung von Salzsäure, Schwefelsäure, Stickoxyd etc.

Die Analyse ergab 22,04 — 21,60 Cl und 56,45 — 57,49 SO^3. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird daher nach R. Weber durch die Formel

$$NO^2Cl + 2\ SO^3$$

ausgedrückt, nach welcher der Gehalt an Chlor und Schwefelsäure sich berechnet auf:

Chlor 24,32
Schwefelsäure . . . . . 55,04.

Den Ueberschuss an SO^3 erklärt Weber aus der Schwierigkeit, die Schwefelsäure vollständig zu sättigen, so wie zu verhindern, dass geringe Mengen von Wasser absorbirt werden.

Zur Bestätigung der obigen Formel wurden Bestimmungen über die Menge des an Eisenvitriol übertragbaren Sauerstoffs (resp. Chlors) unternommen und hierbei in derselben Weise verfahren, wie bei der Untersuchung der Verbindungen der chlorsalpetrigen Säure mit Chlormetallen. Die Verbindung, in einem engen Röhrchen befindlich, wurde in einen Kolben gebracht, in dem eine durch Schwefelsäure und Salzsäure angesäuerte Lösung von Eisenvitriol sich befand. Die Luft war durch Kohlensäure verdrängt. Die durch den übertragenen Sauerstoff nicht oxydirte Menge des Eisenvitriols wurde mit übermangansaurem Kali titrirt. Auf diese Weise ergab sich, dass die von der Verbindung abgegebene Menge des Sauerstoffs 5,2 — 5,6 Proc. betrug, während obige Formel 5,5 Proc. verlangt. Hieraus folgt, dass die Verbindung chlorsalpetrige und nicht etwa Chloruntersalpetersäure enthält.

2. Die durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd entwickelte Untersalpetersäure wird von wasserfreier Schwefelsäure unter starker Erhitzung aufgenommen und es entsteht eine ölige gelbliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten weisse, krystallinische Krusten bildet. Ist die Schwefelsäure, unter schliesslicher gelinder Erwärmung, möglichst gesättigt, so erhitzt man das Product in einem langen Reagensglase zum Sieden; es entwickelt sich Sauerstoff und unter gleichzeitiger Entbindung von Untersalpetersäure bilden intensiv gefärbte Dämpfe einer neuen Verbindung, welche in den kälteren Theilen des Glases condensirt wird. Diese ist bei hoher Temperatur flüssig und gelb gefärbt, wird beim Erkalten heller, erstarrt und bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine harte, krystallinische, weisse Masse; sie absorbirt schnell Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich in Wasser unter Entbindung von Stickoxydgas leicht auf, wobei sich Schwefelsäure und Salpetersäure bilden. Die Analyse ergab 72,11 bis 72,72 SO^3 und 7,1 an Eisenvitriol übertragbaren Sauerstoff. Diese Zahlen führen zu der Formel: $NO^3 + 2SO^3$ (ber. 67,84 SO^3 und 6,8 übertragbarer O). Auch hier ist die gefundene Menge Schwefelsäure grösser als die berechnete, welchen Umstand Weber auf dieselbe Weise erklärt wie oben.

Diese Verbindung stimmt in Eigenschaften und Zusammensetzung mit der von Provostaye durch Einwirkung von flüssiger schwefliger Säure auf Untersalpeter-

säure erhaltenen überein, dessen Darstellungsmethode sehr gefährlich ist, da oft Detonation erfolgt.

3. Um die Verbindung der Schwefelsäure mit Untersalpetersäure darzustellen, muss man bei der Sättigung der Schwefelsäure mit letzterer eine stärkere Erhitzung vermeiden. Das nach langer Einwirkung möglichst gesättigte Product hat die Beschaffenheit der oben beschriebenen Verbindung. Die Analyse ergab 66,49 — 66,03 SO^3 und 10,6 — 10,5 übertragbaren O, woraus sich die Formel $NO^4 + 2\,SO^3$ ableitet (ber. 63,53 SO^3 und 12,7 übertragbarer O). Wahrscheinlich ist dieser Körper ein Gemisch von $NO^3, 2\,SO^3$ mit $NO^5, 2\,SO^3$, welche letztere Verbindung beim Erhitzen zersetzt wird und durch Abgabe von 2 O in $NO^3, 2\,SO^3$ übergeht. (*Poggend. Ann. Bd. 123. 1864. — Chem. Centrbl. 1865. 5.*) *B.*

Ueber Schwefelwasserstoffentwickelung.

Nach L. C. Levoir in Delft geben alle constanten Apparate für die Enwickelung dieses Gases nach kurzem Gebrauche schlechte Wirkung. Meistens ist dies der Krystallisation, der Diffusion des Gases durch die Flüssigkeit nach der Luft oder dem wiederholten Zurücktreten der meist gesättigten Säure zuzuschreiben. Lässt man die Apparate intermittirend wirken, so bedeckt sich das Schwefeleisen mit einer Art basischen Oxydsalzes, das nicht mehr in Schwefelsäure löslich ist. Die ganze Entwickelung wird dann gehemmt.

Wenn man in diesem Falle das Schwefeleisen mit Wasser abspült und im feuchten Zustande starke Kalioder Natronlösung darauf einwirken lässt, so verbessert es sich; mit Säure giebt das Schwefeleisen dann wiederum regelmässige Entwickelung. Auch eine Art passives Schwefeleisen kann durch Kali wieder gut gemacht werden. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 94. 3.*) *B.*

Einfache Gewinnungsweise des Selens aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäure-Fabriken.

Bei Böttger's Untersuchungen von Bleikammerschlamm auf Thallium aus Schwefelsäure-Fabriken, die statt des Schwefels Schwefelkiese, Kupferkiese und Blende verarbeiten, fand derselbe, dass mehre Sorten vermuthen liessen, dass sie nicht unbedeutend selenhaltig seien, weshalb sein Streben dahin gerichtet war, ein Verfahren

aufzufinden, das Selen auf eine möglichst einfache und ökonomische Weise aus jenem Schlamme abzuscheiden. Durch Benutzung der bekannten Eigenschaft des neutralen schwefligsauren Natrons, Selen mit grosser Leichtigkeit aufzulösen, ist dieses Böttger vollkommen gelungen. Kocht man solchen, dem grössten Theile nach gewöhnlich aus schwefels. Bleioxyd, freiem Schwefel, arseniger Säure u. s. w. bestehenden, gut ausgewaschenen und nur noch schwach sauer reagirenden Schlamm mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsauren Natron anhaltend, bis derselbe eine seines Schwefelbleigehalts wegen ganz schwarze Farbe angenommen hat, bringt hierauf das Ganze auf ein doppeltes Papierfilter und lässt das Filtrat tropfenweise auf ein untergestelltes, mit verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäss einfallen, so sieht man das Selen momentan in zinnoberrothen dicken Flocken sich abscheiden. Gehörig ausgetrocknet, schrumpfen diese Flocken zu einer dichten schwärzlich-braunen Masse zusammen, die sich durch ihren Schmelzpunct, ihre Sublimirbarkeit und sonstigen Eigenschaften als ganz reines Selen zu erkennen giebt.

Der selenreichste Schlamm ist der in der Fabrik des Herrn Fickentscher in Zwickau bei der Verarbeitung einer in dortiger Gegend vorkommenden Art schwarzer Blende in den Bleikammern sich massenhaft anhäufende Bodensatz. (*Jahresber. des phys. Ver. zu Frankf. a. M.*)

B.

Spontane Oxydation des amorphen Phosphors;

von Groves.

Vom amorphen Phosphor wird bekanntlich angegeben, dass er sich gegen den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur indifferent verhalte. Groves hat das Gegentheil bemerkt, indem eine Portion, in einer schlecht verschlossenen Flasche aufbewahrt, zum Theil sich in ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure verwandelt hatte, das in flüssiger Schicht den nicht oxydirten Rest überdeckte. Ein Gleiches haben auch schon Andere beobachtet; es beruht dies wahrscheinlich auf einem Gehalt des amorphen Phosphors an gewöhnlichem Phosphor. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 12. June 1. 1865. p. 643.*) *Wp.*

Mittel, um die schädlichen Wirkungen der Phosphordämpfe in den Zündhölzchen-Fabriken zu verhindern.

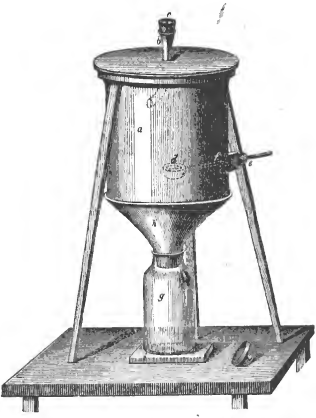
In der Fabrik von Black und Well in London werden ungefähr täglich 6 Millionen Zündhölzchen fabricirt. Um nun den nachtheiligen Wirkungen der Phosphordämpfe auf die Gesundheit der Arbeiter entgegen zu wirken, bedient man sich des von Letheby vorgeschlagenen Terpenthinöls, indem durch die Anwesenheit desselben in der Luft, selbst in geringer Menge, die freiwillige Verbrennung des Phosphors verhindert und ohne Zweifel auch die Wirkung der bereits gebildeten Phosphordämpfe aufgehoben wird. Die mit dem Eintauchen der Zündhölzchen in die Phosphormasse beschäftigten Arbeiter tragen in der genannten Fabrik ein Blechgefäss auf der Brust, welches mit Terpenthinöl gefüllt ist, und in der That sollen dadurch die Krankheitsfälle bedeutend vermindert sein; es wäre jedenfalls wünschenswerth, die Benutzung dieses Mittels in allen derartigen Fabriken einzuführen. (*Ann. des mines. Tom. V. p. 1. — Dingl. Journ. 2. Dec.-Hft. 1864. p. 429.*) *Bkb.*

Apparat zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids;

von A. Graf Grabowski.

In der nebenstehenden Zeichnung ist *a* eine unten offene Trommel, 14 Zoll hoch und 12 Zoll weit, aus verzinntem hartgelötheten Eisenblech. Sie wird an einem vorspringenden Rande von einem hölzernen Gestelle getragen und hat einen innen geknickten, etwa 1 Zoll weiten Schornstein *b*, den man während der Verbrennung mittelst eines durchbohrten Korkes *c* verengern kann. *d* ist ein kupferner Löffel, dessen eiserner Stiel in einem Holzpfropfen *e* festgesteckt ist. Dieser seinerseits passt in die viereckige 1½ Zoll weite Tubulatur *f* der Trommel *a*. *g* ist ein Glasgefäss, in das ein weitmündiger blecherner Trichter *h*, der oben etwa ¼ Zoll weiter ist als die Trommel, genau passt. Durch Wegnahme des Brettchens *i* kann die Spalte zwischen *a* und *h* vergrössert werden, wenn die entsauerstoffte Luft, die dann bei *c* entweicht, erneuert werden soll.

Beim Beginn der Operation wird der Löffel mittelst der Spirituslampe erhitzt und der in die Glasbüchse hin-



eingepasste Trichter möglichst schliessend an die Trommel gestellt. Der in Stücken geschnittene, gut abgetrocknete Phosphor wird jetzt mit der Zange eingetragen, indem man den heissen Löffel, am Pfropfen fassend, der Tubulatur nähert, ein Phosphorstück hineinbringt, darauf den Löffel in seine frühere Lage zurückbringt. Der Gang der Verbrennung kann von Zeit zu Zeit durch die Tubulatur beobachtet werden. Den Luftzutritt regelt man mittelst Senkung des Trichters und Lüftung des Korkes im Schornstein.

Nur anfangs, bevor die Trommel warm geworden ist, quillt etwas Dampf aus der Spalte zwischen Trichter und Trommel; die aus dem Schornstein austretende Dampfmenge ist, wenn man mit der Erneuerung der Luft wartet, bis der Phosphor abgebrannt ist, ganz unbeträchtlich.

Arbeitet man bei trocknem Wetter, so ist das Product immer pulverig und lässt sich leicht und vollständig in das Glasgefäss mit den Händen herunterklopfen; das Gefäss ersetzt man durch ein zweites, wenn das erste gefüllt ist.

Die theoretische Ausbeute wird bei keiner der bekannten Methoden erreicht; nach der hier beschriebenen ist sie um mehre Procente grösser als sonst, weil die Menge des im Löffel hinterbleibenden rothen Phosphors eine ganz geringe ist. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. LII. Bd. I. Heft. Jahrg. 1865. Juni. II. Abth. S. 170—171.*) *H. Ludwig.*

Nachweisung der Kieselsäure.

Nach C. Barfoed's Angabe wird die feingepulverte Substanz mit $1^1/_2$ — 2 mal so viel gepulverten reinen Kryolith oder Flussspath und 4—6 mal so viel concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel erwärmt. In die entweichenden Dämpfe bringt man mittelst eines Platinöhres einen Tropfen Wasser. Das Fluorkieselglas zersetzt sich und zeigt sich um den Tropfen herum zuerst dichter weisser herabsinkender Nebel und bald auch auf dem Tropfen selbst eine undurchsichtige Hülle. Hierdurch ist die Gegenwart der Kieselsäure angezeigt, wovon man sich übrigens noch durch nähere Prüfung des Tropfens genauer überzeugen kann. (*Zeitschr. für analyt. Chem. 3. Jahrg.*) *B.*

Untersuchung des Kalisalpeters auf Natronsalpeter.

Um sich von der Reinheit des Kalisalpeters auf leichtem Wege zu überzeugen, empfiehlt Dullo kleine spectralanalytische Apparate, welche die kleinsten Mengen von Natron im Salpeter mit absoluter Sicherheit angeben. Diese kleinen Apparate liefert W. J. Rohrbeck (Firma Luhme & Comp.) in Berlin billig und die Handhabung des Apparats soll selbst für den nicht mit Chemie Vertrauten sehr leicht zu erlernen, resp. zu bewerkstelligen sein. (*Deutsche illustr. Gewerbeztg. — Polyt. Journ. Dec.-Heft 1864. S. 1658.*) *Bkb.*

Ein neues Leuchtgas.

Eine neue Entdeckung macht jetzt grosses Aufsehen. Ueberhizter Wasserdampf soll nämlich, wenn er mit Kohlentheer geschwängert wird, mit überraschender Schnelligkeit ein Brenngas darstellen, das wegen seiner Wohlfeilheit und Reinheit dem bisher allgemein verwendeten entschieden den Rang abläuft. Es enthält im Vergleiche mit diesem um die Hälfte weniger Kohlenoxyd und doppelt so viel Kohlenwasserstoff. Dabei hat es den Vorzug, wochenlang im Gasometer ohne die geringste Zersetzung aufbewahrt werden zu können, von allen Schwefelbestandtheilen vollkommen frei zu sein und nicht so leicht zu explodiren, wie das jetzt gebräuchliche Leuchtgas. Es werden mit dieser Erfindung jetzt praktische Versuche im Grossen angestellt. (*Magdeb. Presse. No. 106. 1865.*) *B.*

Ueber Chlorbromäthylen.

Erhitzt man nach H. Müller Monochloräthylenbromid = $C^4H^3ClBr^2$ mit Cyankalium, so geht ein flüchtiges Destillat über, welches bald zu einer weissen Masse erstarrt. Die Analyse ergab für dieselbe die Formel C^4H^2BrCl. (*Chem. Soc. Journ. II. p. 240.*) *B.*

Darstellung des Allylens.

Wenn man in einem mit Eis abgekühlten Rohre einige Gramm Chlorpropylen C^6H^5Cl, welches man erhält, wenn man Phosphorpentachlorid PCl^5 auf Aceton $C^6H^6O^2$ einwirken lässt, mit einem Ueberschusse von Natriumäthylat auf 120° ungefähr 10 Stunden lang erhitzt, so bildet sich eine beträchtliche Menge von Chlornatrium. Nach dem Oeffnen der Röhre entweicht ein Gas, welches, mit einer Lösung von amoniakalischem Kupferchlorür geschüttelt, den für das Allylen so charakteristischen canariengelben Niederschlag giebt. Mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein weisser Niederschlag, der im Lichte bald rosa wird, selbst wenn er noch in der Lösung vertheilt ist. Das Chlorpropylen kann demnach eben so gut zur Darstellung von Allylen verwendet werden wie das Brompropylen.

Die beste Methode zur Darstellung des ersteren ist nach C. Friedel, das Aceton in einem, Phosphorpentachlorid enthaltenden, anfangs gut abgekühlten,

später gelinde zu erwärmenden Kolben zu erhitzen. Das in einer erkälteten Vorlage aufgefangene Destillat enthält Chlorpropylen, gemischt mit Aceton, Chlorwasserstoffsäure, ein wenig Phosphoroxychlorür und Chloracetolmethylür $C^6 H^6 Cl^2$. Man wäscht ein oder zwei Mal mit kaltem Wasser und trocknet mit geschmolzenem Chlorcalcium. Das so erhaltene Product kann ohne Weiteres zur Darstellung von Allylen C^6H^4 benutzt werden. Das Chloracetolmethylür ist grösstentheils im Kolben, mit Phosphoroxychlorür gemengt, zurückgeblieben. Man trennt es, indem man den Inhalt des Kolbens mit viel Wasser mischt. Nach vollständiger Zersetzung des Oxychlorürs decantirt man das Methylchloracetol, wäscht wiederholt mit Wasser und trocknet. Behandelt man es mit alkoholischem Kali, so geht es unter Verlust von HCl in Chlorpropylen über; allein man kann es auch direct zur Darstellung von Allylen benutzen, wenn man es mit einer hinreichenden Menge Natriumäthylat behandelt. (*Compt. rend. T. 59. — Chem. Centrbl. 1865. 19. — Will's Jahresber. 1865. S. 491.*) *B.*

Glycerin als Haarpomade gegen Kleienflechten.

Kletzinsky hat die Erfahrung gemacht, dass eine sehr häufige Erkrankung der Kopfhaut, die vielleicht ursächlich mit dem Ausfallen der Haare zusammenhängt, nämlich die eigenthümliche Kleienflechte, die rasche Abschuppung der Epidermis, durch nichts schneller beseitigt wird, als durch Einreiben der Haare mit Glycerin. Der Erfolg soll in allen Fällen gesichert und fabelhaft schnell sein, gegenüber allen sonstigen heroischen Mitteln der Medicin. Da das Glycerin sich sehr leicht parfümiren lässt, so ist damit eine neue Anwendung dieses Mittels constatirt. Hierzu kommt noch, dass das Glycerin ganz vorzüglich andere Stoffe auszieht. Gegen Haarwuchsmittel mit Zusatz von Cantharidentinctur spricht sich Kletzinsky wegen der schädlichen Einwirkung auf den menschlichen Organismus entschieden aus, obgleich es wahr ist, dass das Cantharidin durch seine Reizung die Circulation in der Kopfhaut erregt. Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass das vegetabilische Reich ein Mittel liefert, welches allerdings minder schnell, aber ähnlich wirkt und jeder Gefährlichkeit entbehrt; das ist der Cayenne- oder spanische Pfeffer. Die rothen Hülsen desselben mit ihrem scharlach-

rothen Weichharze besitzen ein brennendes Princip, und dieses Weichharz ist in hohem Grade in erwärmtem Glycerin auflöslich. Wenn man daher Glycerin mit den Schoten des Cayennepfeffers digerirt, kann man auf diese Weise bedeutende Mengen des Weichharzes lösen.

Das Glycerin nimmt eine Granatfarbe an und parfümirt, hat man ein Pflegemittel, das dem Haare einen solchen Grad von Schmiegsamkeit giebt, wie kein Fett es vermag. (*Münch. ärztl. Intell.-Bl. 1864.*) *B.*

Das auf obige Weise von Kletzinsky als haarwuchsbefördernd empfohlene Glycerinpräparat habe ich nach folgenden Verhältnissen dargestellt:

Rcp. Piper. hispanic. s. semin.
minutim incis. ℥j
Glycerini ℥vjjj
digere per 3 dies leni calore
tunc exprime et adde
Ol. odorat. q. s.
M. *B.*

Monosulfomilchsäure.

Zur Darstellung der Monosulfomilchsäure wird nach C. Schacht das durch Destillation eines Gemenges von milchsaurem Kalk und Phosphorpentachlorid erhaltene Product, welches aus Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid besteht, nach der Zersetzung mit Wasser in der Kälte mit kohlensaurem Kali gesättigt, dann auf je 1 Mol. verbrauchten milchsauren Salzes 1 Mol. Kaliumsulfhydrat hinzugesetzt und nach hinreichendem Abdampfen vier bis fünf Stunden lang im Oelbade etwas über 100^0 erhitzt. Dabei findet folgende Reaction statt:

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ K \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S^2 = KCl + \left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ KH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ {}^2 \end{matrix}.$$

Die mit Wasser verdünnte Masse sättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, verjagt das Schwefelwasserstoffgas, verdünnt stark und fällt aus schwach ammoniakalischer Lösung mit essigsaurem Bleioxyd. Der erhaltene, mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird dann mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die Flüssigkeit, um die Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und nun nach Zusatz von Wasser in der Hitze mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Phosphorsaurer Baryt fällt heraus, während das Barytsalz der neuen Säure in Lösung bleibt, welches man durch essig-

saures Bleioxyd in das Bleisalz verwandelt, das dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Die gereinigte Monosulfomilchsäure krystallisirt in breiten, besenartig zusammengefügten Nadeln, schmilzt unter 100⁰ unzersetzt, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether auf und wird durch nicht überschüssige Salpetersäure zu Propionschwefelsäure oxydirt. Das Kalisalz ist sehr hygroskopisch, das in blumenkohlartigen Massen krystallisirende Barytsalz dagegen bleibt bei 100⁰ getrocknet unverändert.

Wenn man das oben erwähnte Gemenge aus Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kali und nach dem Zusetzen von Kaliumsulfhydrat mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass das entstandene Kalisalz der Sulfosäure allein zerlegt wird, so erhält man die letztere als ölige Schicht, die durch Schütteln mit Aether, Destilliren desselben und schliessliches Trocknen im Vacuum gereinigt werden kann. Die Zusammensetzung dieser Säure ist $\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^2)^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\S^2\end{matrix}$ und wird vom Verfasser Monosulfodilactinsäure genannt. Wahrscheinlich entsteht sie aus der Monosulfomilchsäure durch Freiwerden von Schwefelwasserstoffgas:

$$\left(\left.\begin{matrix}C^6H^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}\right)^2 - 2\,HS = \left.\begin{matrix}(C^6H^4O^2)^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^4\\S^2.\end{matrix}$$

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bildet diese Säure unter Aufnahme von 3 At. Sauerstoff eine neue Säure von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}S^2O^2\\(C^6H^4O^2)^2\\H^2\end{matrix}\right\} O^8$$

d. h. Dipropionschwefelsäure. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 1—6.*) *G.*

Ueber den Propyl- und Butyraldehyd.

A. Michaelson's Versuche haben Piria's und Limpricht's Beobachtungen, dass man durch trockene Destillation von ameisensaurem und buttersaurem Kalk Butyraldehyd erhalten könne, bestätigt, aber nach Michaelson bildet sich dabei zu gleicher Zeit auch Propylaldehyd. Ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten ameisensauren und buttersauren Kalks wurde in Wasser gelöst und zur Trockne verdampft. Das trockene Gemenge wurde dann in kleine Retorten gebracht, welche mit einem Kaliapparate in Ver-

bindung standen. Schon bei ziemlich niedriger Temperatur begann die Flüssigkeit zu destilliren. Man erhöhte dann die Hitze allmälig zum Rothglühen, wo die Destillation aufhörte. Während dieser Operation entwickelte sich eine reichliche Menge von Gas, das Destillationsproduct wurde gesammelt, mit Bleioxyd behandelt, mit Chlorcalcium zusammengebracht und dann destillirt. Bei 62° begann es zu sieden und ungefähr $^2/_3$ der gesammten Menge blieben, als die Temperatur auf 90° gestiegen war, in der Retorte zurück.

Propylaldehyd = $C^6H^6O^2$. Die zwischen 62° und 70° übergegangene Flüssigkeit wurde wiederholt rectificirt. Auf diese Weise konnte man eine zwischen 54 und 63° siedende Flüssigkeit abscheiden, von der Formel $C^6H^6O^2$ (gefunden: 62,34 C und 10,68 H; berechnet: 62,07 C und 10,37 H; Dampfdichte, gefunden: 2,03, berechnet: 2,01). Nach dieser Zusammensetzung konnte die neue Verbindung sowohl Propylaldehyd, als auch Aceton sein. Um hierüber zu entscheiden, wurde dieselbe mit frisch gefälltem Silberoxyd und einer kleinen Menge Wasser in einer geschlossenen Röhre zusammengebracht. Die Mischung erhitzte sich ein wenig, und die Wände des Glases bedeckten sich mit einem Spiegel von metallischem Silber. Nach Erhitzung im Wasserbade wurde die Flüssigkeit filtrirt und zur Trockne gedampft. Man erhielt bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des propionsauren Silberoxyds übereinstimmten (gefunden 59,48, berechnet: 59,66 Ag.).

Der Propylaldehyd ist in Wasser löslich und nimmt bei Berührung mit der Luft schnell eine saure Reaction an. Dichte: 0,8284 bei 0°.

Butyraldehyd = $C^8H^8O^2$. Die bei der vorigen Destillation zwischen 65 und 90° übergegangene Flüssigkeit wurde nochmals mit Bleioxyd behandelt und mehrmals rectificirt. Man konnte so eine zwischen 73 und 77° siedende Flüssigkeit sammeln, deren Analyse der Formel $C^8H^8O^2$ entsprach (gefunden: 66,36 C und 11,05 H; berechnet: 66,66 C und 11,11 H). Dampfdichte: gefunden: 2,53; berechnet: 2,49.

Der Butyraldehyd ist in Wasser weniger löslich als der Propylaldehyd; er geht an der Luft rasch in Buttersäure über. Dichte: 0,8341 bei 0°. (*Compt. rend. T. 59. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 22.*) *B.*

Synthese der Buttersäure.

Die Darstellung der Buttersäure gelang A. Schöyen auf folgendem Wege:

Er liess gleiche Volumina Aethylgas und Chlorgas in durch Wasser gesperrten Röhren im Lichte aufeinander einwirken, wobei neben anderen chlorreicheren Producten auch Chlorbutyl C^8H^9Cl entstand nach der Gleichung:

$$2(C^4H^5) + 2\,Cl = HCl + C^8H^9Cl.$$

Die entstandene dünnflüssige, stark riechende Flüssigkeit wurde mit essigsaurem Kali und Essigsäurehydrat auf 100^0 in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und die resultirende dünne Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das gebildete essigsaure Butyloxyd wurde dann durch Barythydrat zersetzt und der abgeschiedene Butylalkohol durch chlorsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure in Buttersäure übergeführt. (*Annal. der Chem. und Pharm. CXXX. 233—237.*) *G.*

Ueber die Reaction von Natrium auf Valeriansäure-Aethyläther.

Versetzt man nach J. A. Wanklyn's Angabe valeriansauren Aethyläther mit Natrium, so erstarrt die Flüssigkeit nach und nach unter Temperaturerhöhung, jedoch ohne Gasentwickelung, zu einer festen Masse; man verdünnt daher am besten mit etwas gereinigtem Aether, um die Reaction zu Ende zu führen und mischt die erhaltene Masse mit Wasser. Hierdurch erhält man ein Oel, welches durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Aether befreit wird. Die Analyse ergab Wanklyn Zahlen, aus denen hervorging, dass das erhaltene Product das säurebildende Radical Valeryl war. Die Gleichung, nach der es sich bildet, ist folgende:

$$2(C^4H^5O, C^{10}H^9O^3) + 2\,Na = 2(NaO, C^4H^5O) + 2(C^{10}H^9O^2).$$

Nach dieser Reaction ist demnach in dem valeriansauren Aethyläther das Radical Valeryl, aber nicht das Aethyl der bewegliche Theil und hiermit stimmen auch die Erfahrungen überein, die Wanklyn mit dem essigsauren Aethyläther gemacht hat. Derselbe liefert mit Natrium ebenfalls eine feste Masse, und kein Aethyl, was der Fall sein müsste, wenn die Reaction nach der Gleichung:

$$C^4H^5O, C^4H^3O^3 + 2\,Na = 2\,(NaO, C^4H^3O^3) + (C^4H^5)^2$$

vor sich ginge. Auch die von Beilstein entdeckte Thatsache, dass essigsaurer Aethyläther und Natriumäthylat nicht nach der Gleichung:

$$C^4H^5O, C^4H^3O^3 + NaO, C^4H^5O = NaO, C^4H^3O^3 + 2(C^4H^5O)$$

auf einander einwirken, also keinen Aether geben und überhaupt nicht auf einander reagiren, lässt erkennen, dass im essigsauren Aethyläther das Acetyl und nicht das Aethyl der austauschbare Bestandtheil ist. Ist nämlich Ersteres der Fall, so muss bei dem Beilstein'schen Versuche Alles unverändert bleiben, wie auch das Experiment gelehrt hat. (*Chem. Soc. Journ. — Chem. Centrbl 1865. 23.*) *B.*

Ueber die Natur der zusammengesetzten Aether.

Mit Rücksicht auf die von ihm entdeckte Reaction von Natrium auf Valeriansäure-Aethyläther schlägt Wanklyn eine Eintheilung der zusammengesetzten Aether in drei Classen vor. Die erste Classe enthält solche Aether, deren säurebildende Radicale gewöhnlich austauschbar sind; zu ihr gehören die Aether der fetten und aromatischen Säuren, die Aether der Oxalsäure, Borsäure, Kieselsäure, Kohlensäure u. s. w. In die zweite Classe gehören die Aether mit austauschbarem Alkoholradical, die Jodide, Nitrite, Nitrate, u. s. w., und in die dritte Classe endlich Aether, deren Säure- und Alkoholradicale gleichmässig austauschbar sind. (*Chem. Soc. Journ. II. — Chem. Centrbl. 1865. 23.*) *B.*

Triamylidenoxydammoniak.

Das Triamylidenoxydammoniak oder Trioxamyliden ist eine neue von J. Erdmann entdeckte Base und entsteht beim Erhitzen des Valeraldehyd-Ammoniaks in zugeschmolzenen Röhren auf 130° C. im Luftbade.

$$3(\underset{\text{Valeral}}{C^{10}H^{10}O^2} + H^3N) = \underset{\text{Neue Base.}}{C^{30}H^{33}NO^6} + 2H^3N$$

Der Körper stellt ein dickflüssiges, fast ungefärbtes Oel dar, von schwachem, eigenthümlichen Geruch. Erwärmt entwickelt er einen stärkeren, stechenden Geruch und wird bei der Destillation theilweise zersetzt. Der Siedepunct ist nicht constant. Die Verbindung reagirt

stark alkalisch, ist in Wasser nur sehr wenig, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und zeigt das eigenthümliche Verhalten, nur sehr schwierig krystallisirbare Salze zu geben, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden und wieder mit Säuren vereinigt wird. (*Annal. der Chem. und Pharm. CXXX. 211—217.*) *G.*

Ueber die Bromangelicasäure.

Nach Jaffé addirt sich die Angelicasäure direct zu Brom und giebt eine krystallisirende Verbindung, die Bromangelicasäure $= C^{10}H^{8}Br^{2}O^{4}$. Zur Reinigung derselben stellt man ihr Kalisalz dar und fällt dasselbe durch überschüssige Kalilauge, in der es unlöslich ist. Aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes fällt dann Salzsäure die Bromangelicasäure als schnell krystallisirendes Oel, welches in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Säure schmilzt bei 76^{0} unter Zersetzung.

Die Bromangelicasäure giebt bei Behandlung mit Natriumamalgam sehr leicht das Brom ab und liefert wieder Angelicasäure, ein Verhalten, das ganz von dem der Fumarsäure und der Citraconsäure abweicht, und beweist, dass die Neigung der Angelicasäure sich mit 2 At. Wasserstoff zu verbinden eine sehr geringe ist. Dieses Verhalten scheint übrigens für die ganze Angelicagruppe charakteristisch zu sein, da Burg bei der so weit abstehenden Elaïdinsäure dasselbe beobachtet hat.

Erwärmt man bromangelicasaures Kali mit wenig Wasser, so destillirt unter Entwickelung von Kohlensäure ein Oel über, welches bei der Rectification zum grössten Theil zwischen 80^{0} und 90^{0} übergeht und gebromtes Butylen oder diesem isomer zu sein scheint. Die Zersetzung würde dann folgendermassen vor sich gehen:

$$KO, C^{10}H^{7}Br^{2}O^{3} = C^{8}H^{7}Br + C^{2}O^{4} + KBr$$

und ein Mittel an die Hand geben durch das Studium des $C^{8}H^{7}Br$ die Natur der Angelicasäure aufzuklären. (*Monatsber. der k. Preuss. Akad. der Wissensch. zu Berlin.*) *B.*

Ueber das Rutylen

hat A. Bauer Mittheilungen gemacht. Dieser neue, dem Acetylen $C^{4}H^{2}$ homologe Kohlenwasserstoff besitzt

eine der Formel $C^{20}H^{18}$ entsprechende Zusammensetzung und entsteht bei Einwirkung alkoholischer Aetznatronlösung auf Diamylendibromid $C^{20}H^{20}Br^{2}$ nach der Gleichung:

$C^{20}H^{20}Br^{2} + 2(NaO, HO) = C^{20}H^{18} + 2NaBr + 4HO.$

Da es zur Campholsäure $C^{20}H^{18}O^{4}$ in derselben Formelbeziehung steht wie die Crotonsäure $C^{8}H^{6}O^{4}$ zum Crotonylen $C^{8}H^{6}$, so könnte man dem neuen Kohlenwasserstoff auch den Namen Campholen geben. Das Rutylen ist isomer dem Sebacin, Camphin und dem Hydrür des Radicals vom Borneocampher. Namentlich scheint es in sehr nahen Beziehungen zu dem gleichfalls isomeren Menthen zu stehen. Um das Rutylen zu bereiten, wurde das Diamylendibromid, welches durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Diamylen erhalten war, so lange partieenweise mit alkoholischer Natronlösung versetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch war; auf 1 Mol. Diamylendibromid waren nahezu 2 Mol. Aetznatron hierzu erforderlich. Hierauf wurde die Lösung längere Zeit im Wasserbade erhitzt, wobei unter erneuerter Abscheidung von NaBr die alkalische Reaction wieder abnahm. Die Flüssigkeit wurde durch Filtration von NaBr getrennt, im Oelbade abdestillirt und das Destillat mit Wasser gefällt, wobei sich eine leichtere und grösstentheils aus dem neuen Kohlenwasserstoff bestehende ölartige Flüssigkeit abschied, welche jedoch noch bromhaltig war und trotzdem dieselbe getrennt und durch 36 Stunden mit concentrirter alkoholischer Natronlösung im Wasserbade und schliesslich im Oelbade durch mehrere Stunden auf 140° C. erhitzt wurde, so war es dennoch nicht möglich, sie völlig von Brom zu befreien. Schliesslich wurde diese Flüssigkeit noch mit einigen Stückchen Natrium erhitzt und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmasse ging bei 145° bis 160° über, das Thermometer stieg rasch auf 180°—200° C. Die letzteren Partieen waren die bromreichsten. Die flüchtigeren Partien wurden einer wiederholten Destillation unterworfen, der bei 148° — 154° siedende Theil analysirt und auf seine Dampfdichte geprüft.

Die Formel $C^{20}H^{18}$ verlangt $C = 86,95$, $H = 13,03$; gefunden wurde $C = 86,0$, $H = 13,9$. Die Dampfdichte gefunden 4,843, berechnet = 4,778.

Das Rutylen ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Terpenthinöl erinnernden Geruch. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Es ist

leichter als Wasser und siedet bei etwa 150° C. Mit Brom verbindet es sich (ähnlich wie Amylen und Diamylen) unter lebhafter Temperaturerhöhung und Zischen. Wenn man das Mischgefäss nicht stark (etwa auf — 15° C.) kühlt, so tritt sofort Entwickelung von HBr und Abscheidung von Kohle ein. Die Verbindung, welche sich bildet, hat die Zusammensetzung $C^{20}H^{18}Br^2$. Das Rutylendibromid ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Verkohlung. Es wirkt heftig auf trockenes essigsaures Silberoxyd ein, eben so rasch auf weingeistige Natronlösung; bei beiden Processen bildet sich höchst wahrscheinlich ein in die Reihe der Terebene (Terpene) gehörige Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$.

Das zu der vorstehenden Arbeit nothwendige Diamylen wurde von dem Wiener Fabrikanten H. J. Hartmann in ziemlich grossem Massstabe aus Amylen durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bereitet. A. Bauer entdeckte diese Umwandlung von Amylen in Diamylen durch HO, SO^3 oder ZnCl, so wie überhaupt die Entstehung der Polyamylene aus Amylen schon im Jahre 1861 und veröffentlichte seine Entdeckung in den Sitzungsberichten der k. k. Akademie, XLIV. 2. Abth. 87 in einem Aufsatze, betitelt: „Ueber das Amylen und einige damit isomere Substanzen". Herr Marcellin Berthelot hat später und zwar 1863 eine Abhandlung über polymere Körper veröffentlicht, in welcher er genau dieselben Beobachtungen über die Entstehung der Polyamylene als neu publicirt, die Bauer schon 2 Jahre früher beschrieben hatte. Es ist anzunehmen, dass Berthelot Bauer's Arbeiten nicht gekannt hat. (*Wien. Sitzungsber. d. k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. LI. Bd. IV. u. V. Hft. Jahrg. 1865. April u. Mai. II. Abth. S. 526—530.*) *H. Ludwig.*

Ueber einige Cetylverbindungen.

Essigsaures Cetyloxyd = $C^{32}H^{33}O, C^4H^3O^3$ bildet sich nach E. Dollfuss leicht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine erwärmte Lösung des Cetylalkohols in Eisessig. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird das abgeschiedene Oel mit verdünntem kohlensauren Natron und zuletzt mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Es ist dann eine farblose, entfernt nach Essigsäure riechende, ölartige Flüssigkeit, welche bei + 14° zu einer aus Nadeln bestehenden

Krystallmasse erstarrt und zwischen 18⁰ und 19⁰ flüssig wird. Das spec. Gew. ist = 0,858 bei 20⁰, der Siedepunct liegt bei 220⁰ bis 225⁰.

Buttersaures Cetyloxyd = $C^{32}H^{33}O, C^8H^7O^3$ ist ein farbloses Oel von schwachem Buttersäuregeruche, bei +15⁰ erstarrend, bei 20⁰ wieder flüssig werdend. Spec. Gew. = 0,856, Siedepunct bei 260⁰ bis 270⁰.

Valeriansaures Cetyloxyd = $C^{32}H^{33}O, C^{10}H^9O^3$, farblose, fettartige Masse, kaum nach Valeriansäure riechend, bei 25⁰ schmelzend, bei 20⁰ wieder erstarrend. Spec. Gew. = 0,852, Siedepunct zwischen 280⁰ und 290⁰.

Cetylaldehyd = $C^{32}H^{32}O^2$, ist ein weisser, undeutlich krystallinischer, fettig anzufühlender Körper, zwischen 46⁰ und 47⁰ schmelzend, bei 45⁰ wieder erstarrend, in Alkohol weit weniger löslich, als in Aether. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 283—288.*) *G.*

Ausschmelzen von Talg.

H. L. Buff's Methode, den Talg auszuschmelzen, besteht in Folgendem.

Dieselbe verlangt einen schmiedeeisernen Kessel, welcher stehend eingemauert, mit einem Mannloche in der Mitte des Kessels, einem kleinen Hahn am unteren Ende, einem grossen Hahn am oberen Ende und ebendaselbst mit zwei Oeffnungen für Rohre versehen ist. Das eine Rohr ist dazu bestimmt, Dampf in den Kessel zu leiten, das andere Rohr dient dazu, den Inhalt des Kessels abzublasen. Der Hahn am unteren Ende dient ebenfalls zum Entleeren des Kessels. Das Mannloch ist, so lange der Kessel im Gebrauche ist, geschlossen. Durch den grossen Hahn am oberen Boden des Kessels wird der zerschnittene Talg eingefüllt und nachdem alle Oeffnungen mit Ausnahme des grossen Hahns, welcher geöffnet bleibt, geschlossen sind, wird Dampf von 4 bis 5 Atmosphären Spannung eingelassen. Das Dampfzuleitungsrohr reicht bis auf den Boden des Kessels, bildet daselbst einen Ring und entströmt demselben der Dampf aus vielen kleinen Oeffnungen. Der Dampf durchstreicht den Rohtalg, erhitzt denselben und treibt die Luft aus dem Kessel. Sobald Dampf aus dem nicht ganz geschlossenen grossen Hahn austritt, wird derselbe ebenfalls geschlossen. Nach einiger Zeit ist in dem Fettkessel derselbe Druck wie in dem Dampfkessel, und tritt nur noch Dampf aus letzterem nach Massgabe der Condensation in dem Fettkessel. Die-

ser muss, um die Condensation und den Verbrauch an Brennmaterial möglichst einzuschränken, mit schlechten Wärmeleitern umgeben sein. Das Ausschmelzen ist in höchstens 1 Stunde beendigt. Durch Schliessen eines Hahnes am Dampfzuleitungsrohre wird der weitere Zutritt von Dampf gehindert. Nachdem der Druck im Fettkessel nachgelassen hat, wird die am Boden des Kessels befindliche Leimlösung vermittelst des unteren Hahnes abgelassen. Dieselbe kann als Dünger benutzt werden. Das Fett wird durch denselben Hahn in tiefer gelegene Räume abgelassen oder in höher gelegene Räume durch das Abblaserohr geblasen. (*Mitth. des Gew.-Ver. für das Königr. Hannover.*) *B.*

Hyänasäure.

Hyänasäure nennt L. Carius eine neue Säure aus der Reihe $C^{2n}H^{2n}O^4$, welche er in einem Secrete der *Hyaena striata* aufgefunden hat. In den Analdrüsentaschen einer in einer Menagerie gestorbenen Hyäne fand sich nämlich bei der Section eine Fettmasse von der Consistenz und dem Aussehen der Butter. Dieselbe enthielt keine nachweisbare Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure, sondern bestand nur aus Glyceriden von Hyäna-, Palmitin- und Oelsäure, wovon die erstere in geringster Menge vorhanden war. Sie wurde in bekannter Weise durch wiederholte fractionirte Fällung gereinigt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C^{50}H^{50}O^4$ ausgedrückt.

Die reine Hyänasäure gleicht am meisten der Cerotinsäure; sie unterscheidet sich wie diese von den Säuren derselben Reihe mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte durch ihre geringe Löslichkeit in kaltem absoluten Alkohol; aus der Lösung in siedenden Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in Körnern ab, die unter dem Mikroskope als Gruppen sehr feiner, meist gekrümmter Nadeln erscheinen; aus Aether, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie ähnlich in deutlicheren Krystallen. Beim Erwärmen wird sie lange vor dem Schmelzen wachsartig weich; ihr Schmelzpunct liegt bei 77⁰ bis 78⁰; beim Erkalten wird sie bei 75⁰ wachsartig und erst bei mittlerer Temperatur wieder hart und zerreiblich. Die alkoholische Lösung der Säure reagirt sauer; ihre in Wasser unlöslichen Salze werden durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt. Die Salze von Kali und Natron zeigen die Eigenschaft sehr fester Seifen und lösen sich nur in sehr

wenig Wasser beim Erwärmen klar auf, während bei geringer Verdünnung schon saures Salz gefällt wird. Das Kalksalz ist ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das Bleioxydsalz besteht aus einem weissen, sehr voluminösen Niederschlag. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 168—175.*) *G.*

Ueber die Bereitung des Olivenöles in Andalusien

theilt Klemm (Ausland) Folgendes mit. Zur Bereitung der als Nahrungsmittel angewendeten Oliven wählt man die fleischigen Sorten, bevor sie ihre grüne Farbe in Dunkelviolett verändert haben, wässert sie 8—14 Tage unter öfterer Erneuerung des Wassers, schichtet sie dann in Thongefässen mit verschiedenen Kräutern und Salz und übergiesst mit Wasser.

Zur Oelbereitung werden die reifen Oliven später (bis zum Januar hin) gesammelt. Männer schlagen sie mit langen Stäben von den Zweigen, worauf sie von Frauen vom Boden gesammelt werden. Ueberreife, wie halbverfaulte Früchte, die oft vorkommen, scheinen weder auf Qualität noch Quantität des Oeles einzuwirken. In der Oelmühle werden die Oliven sodann in einen gleichförmigen Brei gebracht, da auch das Innere des holzigen Kernes eine namhafte Menge Oel enthält. Die hierzu angewendeten Mühlen sind verschieden. Meistens wendet man aufrecht stehende Steine aus Granit von 5—6' Durchmesser und $1\frac{1}{2}$—2' Dicke an, die in einem flachtrichterförmigen Rundtheile aus Granit von 6—8' Durchmesser umlaufen. Auf letztere gelangen die Oliven durch einen trichterförmigen Kasten, der sich mit der Welle dreht und auf dem Boden des Rundtheiles aufstösst. Die gequetschte Masse wird auf verschiedene Weise so oft aufs Neue unter den Stein gebracht, bis sie fein genug gemahlen ist.

Eine zweite, bessere Art Mühlen hat liegende, kegelförmige Steine von 4—6' Kegelachse und 3—4' Grundflächendurchmesser, welche auf steinernen Rundtheilen von 12—16' Durchmesser laufen und die, da die wirksame Fläche breiter ist, nur einmaliges Mahlen nöthig machen.

Das Pressen geschicht in sehr schwerfälligen Pressen nach dem Princip der Schnellwage, wobei der Brei zwischen kreisrunde Matten aus Espartogras (*Stipa tenacissima L.*) gelegt wird, die 3' Durchmesser und einen 3″

breiten, nach innenwärts umgeschlagenen Rand besitzen, welcher verhindert, dass die flüssige Masse unter der Presse ausweiche. 18—24 Körbe, jeder mit 27 Liter Brei, werden auf einmal gepresst. Oel und der wässerige Saft sammeln sich in einer gemauerten Grube von 12—20′ Tiefe und 2′ Durchmesser und trennen sich hier. Der Pressrückstand wird zerkleinert, auf jeden Korb eine grosse Kanne heissen Wassers gemischt, noch einmal gepresst und dies noch 1—2 Mal wiederholt. Der letzte Rückstand wird auch als Viehfutter benutzt. 1 Scheffel ($54\frac{4}{5}$ Liter) frischer Oliven geben $\frac{5}{8}$—$\frac{3}{4}$ Aroba (à $12\frac{1}{2}$ Liter) Oel, gelegene und gefaulte gewöhnlich 1 Aroba. In Andalusien giebt es viele Pflanzungen mit 20—30,000 Oelbäumen, und rechnet man auf den Baum bei mässiger Ernte $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ Scheffel Oliven. (*Wittst. Vierteljahrsschr. 13. p. 407.*) *B.*

Ueber die Oelsäure.

Die sehr oberflächlichen Angaben, welche über das Verhalten der Oelsäure zu Chlor und Brom existiren, veranlassten Burg, die Einwirkung von Brom auf diese Säure einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Tröpfelt man Brom zu reiner krystallisirter Oelsäure, so entweicht unter Erwärmung viel Bromwasserstoff, und es bildet sich eine bromhaltige Säure, welche merkwürdiger Weise die Zusammensetzung $C^{72}H^{65}Br^{3}O^{8}$ besitzt, also durch Verdoppelung des Oelsäuremolecüls unter Eintritt von 3 Br. entstanden ist. Die Bromölsäure ist eine dicke Flüssigkeit von angenehmen Geruch, die sich in Alkohol und Aether löst und bei 170° zersetzt. Sie ist eine einbasische Säure und giebt Salze, die nicht krystallisiren und schmierig sind. Der bromölsaure Baryt ist eine zähe, gummiartige Masse, die in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar ist.

Die Einwirkung des Broms auf die Elaïdinsäure ist ganz verschieden, es findet dabei keine Bromwasserstoffentwickelung statt und es bildet sich ein einfaches Additionsproduct. Die Bromelaïdinsäure besitzt die Zusammensetzung $C^{36}H^{34}Br^{2}O^{4}$ und bildet eine weisse krystallinische Masse, welche bei $+27^{0}$ schmilzt und in Alkohol und in Aether löslich ist. Sie ist einbasisch, das Barytsalz gleicht dem ölsauren Baryt, trocknet aber zuletzt zu einer zerreiblichen Masse ein.

Oxyölsäure $= C^{36}H^{34}O^{6}$, entsteht beim Kochen der

Bromölsäure mit Wasser und Silberoxydhydrat, und ist eine sehr dicke Flüssigkeit von ranzigem Geruch, die nach langem Stehen fest wird. Sie ist einbasisch und ihr Barytsalz ist eine zähe zerfliessliche Masse.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich, dass nicht die Oelsäure in die Reihe der Angelicasäure gehört, welche sich wie Jaffé gezeigt hat, direct mit Brom verbindet, sondern vielmehr die Elaïdinsäure. Diese Säure stimmt auch in ihrem Verhalten gegen Natriumamalgam mit der Angelicasäure überein, indem dieses Reagens aus den Bromverbindungen das Brom wegnimmt, ohne dafür Wasserstoff eintreten zu lassen. Die Elaïdinsäure bildet sich übrigens aus reiner Oelsäure. Behandelt man an der Luft veränderte Oelsäure mit salpetriger Säure, so bekommt man nicht Blätter, sondern Warzen, welche sich auch mit Brom verschieden verhalten und ein Gemenge von Bromölsäure und Bromelaïdinsäure zu liefern scheinen.

Ueber die Natur der Oelsäure schwebt noch ein Dunkel, indessen spricht die leichte Zersetzbarkeit und die Fähigkeit derselben, sich zu condensiren und verschiedene Umwandlungsproducte zu geben dafür, dass sie ein aldehydartiger Körper ist.

(*Monatsber. der k. Preuss. Akad. der Wissensch. zu Berlin.*)

B.

Azelsäure oder Anchoïnsäure.

Die von Arppe beschriebene Azelsäure wird nach K. Grote auf folgende Weise rein dargestellt.

In einer geräumigen Retorte erwärmt man concentrirte Salpetersäure und lässt durch ein mit Quetschhahn versehenes Trichterrohr allmälig so lange Ricinusöl zufliessen als es noch zersetzt wird; dann destillirt man die meiste Salpetersäure ab und verdampft möglichst weit in einer Porcellanschale. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene körnige Masse wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser von den leichtlöslichen Oxydationsproducten befreit; die Trennung der schwerlöslichen Säuren gelingt sehr gut durch fractionirte Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mittelst Chlorcalciums in der Hitze. Die ersten Niederschläge geben beim Zersetzen mit Salzsäure reine Azelsäure, die späteren enthalten noch ziemlich viel davon, aber gemengt mit der körnigen Korksäure, von der man sie leicht durch fractionirte Krystallisation trennen kann. Aus einer heissen wässerigen Lösung beider

krystallisirt beim Erkalten zuerst die Azelsäure aus, später erst die Korksäure; löst man ein Gemenge beider in Wasser in der Wärme und lässt langsam abkühlen, so kann man die sich ausscheidende Azelsäure, noch ehe die körnige Säure auskrystallisirt, rasch trennen und bekommt sie so ganz rein oder nur sehr wenig verunreinigt; ein zweites Umkrystallisiren liefert sie dann ganz rein. Um in Bezug auf die Reinheit der verschiedenen so erhaltenen Producte sicher zu sein, bestimmt man den Schmelzpunct, der bei reiner Säure 106⁰ ist. Die Eigenschaften der Säure stimmen mit der von Arppe angegebenen überein, nur dass nach Grote zur Lösung von 1 Th. Säure in Wasser, nicht, wie Arppe angiebt, 700 Th. (bei 15⁰), sondern 389 Th. (bei 10⁰) erforderlich sind.

Noch ist zu bemerken, dass die Ipomsäure (Mayer) zwar im Schmelzpuncte (105⁰) mit der Azelsäure übereinstimmt, doch in der Zusammensetzung von derselben verschieden ist. Sie hat die Formel $C^{20}H^{18}O^{8}$, während der Azelsäure (die auch die Namen Lepargylsäure und Anchoïnsäure führt) die Formel $C^{18}H^{16}O^{8}$ zukommt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXX. 202—210.*) *G.*

Ueber die Verseifung der Fette durch Schwefelalkalien;

von J. Pelouze.

Bringt man krystallisirtes Schwefelnatrium (NaS, 9 HO) mit neutralen Fetten zusammen, so verseifen sich dieselben bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit vollständig. So geben gleiche Theile von krystallisirtem Schwefelnatrium, Olivenöl und Wasser nach 10, zuweilen auch nach 5—6 Tagen eine völlig verseifte Masse, welche aus Seife, Glycerin, Natriumsulfhydrat und dem überschüssigen Einfach-Schwefelnatrium bestanden. Die Analyse ergab, dass aus 1 Aeq. Schwefelnatrium, indem es das Wasser zersetzt, 1 Aeq. Natron und 1 Aeq. Schwefelwasserstoff entsteht. Ersteres verseift das Fett, letzteres verbindet sich mit einem zweiten unzersetzt gebliebenen Aequivalent Schwefelnatrium; oder es geben 2 Aeq. neutrales Natriumsulfhydrat 1 Aeq. Natriumbisulfhydrat und 1 Aeq. Seife. Wenn die Reaction in der Wärme vor sich geht, so entweicht der Schwefelwasserstoff und es entsteht bloss Seife. In diesem Falle liefert 1 Aeq. Schwefelnatrium dieselbe Quantität Seife wie 1 Aeq. wasserfreies Natron. Nach dem Verf. bleibt kein Schwefel-

metall unzersetzt übrig, wenn man durch anhaltendes Kochen eines Schwefelmetalls mit einem überschüssigen neutralen Fettkörper arbeitet. Diese Verseifungsprocesse lassen sich eben so gut und eben so rasch, ja in der Kälte sogar noch schneller ausführen, als bei der Benutzung von Natronlauge, und die erhaltenen Seifen sind eben so schön, als die auf gewöhnlichem Wege dargestellten. Auch ist es nicht nöthig, krystallisirtes und chemisch reines Schwefelnatrium zu verwenden, vielmehr kann man das durch Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Kohle entstandene benutzen, wobei nach dem Verf. die färbenden Substanzen grösstentheils in der Mutterlauge zurückbleiben. Da sich das Schwefelnatrium leicht fabrikmässig darstellen lässt, so würde die Anwendung desselben weit wohlfeiler sein, als die des kohlensauren Natrons. Die Schwierigkeit, weisse und schwefelfreie Seifen darzustellen, wird dadurch gehoben, dass durch geeignete Anwendung von reinen oder salzhaltigen alkalischen Laugen die Reinigung gleich der Marseiller Seife (erhalten durch Behandlung der Rohsoda mit Kalk) zu bewirken ist. (*Compt. rend. T. 59. p. 22.*) *Bkb.*

Ueber Spiritus Saponis.

Der durch Auflösen von Seife in Weingeist erhaltene Seifenspiritus zeigt bekanntlich eine grosse Neigung zum Gelatiniren und ist demnach ein etwas veränderliches Präparat in Beziehung auf seinen Gehalt und auf seine Wirksamkeit. Um nun dieses so stark in Gebrauch gezogene Arzneimittel in constantem Verhältniss und ohne Neigung zum Gelatiniren haltbar darzustellen, ist von Björklund (*Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*) der sehr passende Vorschlag gemacht worden, nicht eine fertig gebildete trockene Seife zur Darstellung dieses Präparates zu verwenden, sondern eine im Bildungsprocess begriffene Seife unmittelbar mit Alkohol zu behandeln, hierbei von der richtigen Ansicht ausgehend, dass die Wirkung der Lösungsmittel auf Körper, welche sich *in statu nascendi* befinden, eine besonders energische und vollständige ist.

Dieser Ansicht sich anschliessend und der gegebenen Angabe folgend hat A. Vogel zur Darstellung des Präparates 20 Grm. kohlensäurefreie Kalilauge von genau 1,333 spec. Gew., 40 Grm. Provenceröl, 120 Grm. Alkohol von 0,841 spec. Gew. und 120 C. C. Wasser in einem

geräumigen Kolben vermischt und durch schwaches Erwärmen sogleich eine ganz klare Lösung erhalten. Lässt man diese Seifenlösung über Schwefelsäure langsam verdunsten, so erhält man eine vollkommen durchsichtige weiche Seife.

Die auf genannte Art dargestellte Seifenlösung ist auch nach Vogel's Versuchen zu einer technischen Probe, nämlich zur Härtebestimmung des Wassers ganz vorzüglich geeignet. Bekanntlich bedient man sich zur Feststellung der Härtegrade des Wassers einer verdünnten weingeistigen Seifenlösung, hergestellt durch Behandeln trockener Seife mit Alkohol und Wasser, welche auf eine Chlorcalciumlösung von bekanntem Kalkgehalte genau eingestellt ist. Dieser Seifenspiritus hat nun ebenfalls wie der officinelle, den Nachtheil der Veränderlichkeit, indem sich aus demselben mit der Zeit ein Bodensatz niederschlägt, wodurch natürlich eine wiederholte Einstellung auf Kalk nöthig wird. Zu dieser Normalseifenlösung kann nach Vogel mit grossem Vortheil der nach oben erwähnten Methode dargestellte Seifenspiritus verwendet werden. Nimmt man von der nach der Vorschrift hergestellten Flüssigkeit 10 C. C. heraus und verdünnt mit 100 C. C. destillirten Wassers und mit 100 C. C. Weingeist, so erhält man eine Seifenlösung, welche sich zur Einstellung auf Kalk sehr gut eignet. (*Buchn. N. Repert. Bd. 14. 3 u. 4.*) *B.*

Destillationsproducte der Glanz- oder Pechkohle von Zwickau (Tiefbau) im Königreich Sachsen.

Diese Kohle ist eine bitumenreiche Back-Glanzkohle. Sie ergab bei der Vorprüfung ausser Wasser eine erhebliche Menge Theer und brennbare Gase. Als Rückstand verblieben blasige leichte Coaks. Mehrere Destillationsproben gaben im Mittel nach K. H. Vohl in Cöln folgende Resultate:

Kohle in Stücken angewendet.		Kohle als gewöhnliches Pulver angewendet.	
Coaks	59,063	Coaks	64,166
Wasser	10,781	Wasser	13,542
Theer	13,126	Theer	15,416
Gas und Verlust	17,030	Gas und Verlust	6,876
	100,000.		100,000.

Das spec. Gew. des Theers war bei $14^0 = 0{,}98$. Er

hatte eine dunkel schwarzbraune Farbe und war ziemlich zähflüssig, ohne in der Kälte zu erstarren. Die nach der Entwässerung vorgenommene fractionirte Destillation des Theers ergab:

leichtes Oel........	7,353
paraffinhaltiges Oel	47,059
Wasser............	12,500
kohliger Rückstand	25,000
Verlust als Gas....	8,088
	100,000.

Nachdem die verschiedenen Oele mit Alkalien und Säuren behandelt worden waren, resultirten:

Von leichtem Oele:		Von paraffinhaltigem Oele:	
reines Photogen, spec. Gew. 0,825	6,974	Maschinenschmieröl	39,164
		Paraffin...........	1,333
Verlust durch die Reinigung............	0,379	Verlust durch die Reinigung..........	6,562
	7,353		47,059

Das leichte gereinigte Oel enthält Benzol, Toluol und Cumol circa 2,249 Proc., ist farblos und von sehr schwachem, nicht unangenehmen Geruche. Es ist ein vortreffliches Beleuchtungsmaterial und sein Consum ein sehr mässiger im Verhältniss der Leuchtkraft. Das Paraffin liefert mit Stearin versetzt ein schönes Kerzenmaterial. In den zur Reinigung benutzten alkalischen Flüssigkeiten ist Kreosot und Carbolsäure in Menge enthalten. Die angewandte Säure ist mit Anilin, Picolin und Lutidin beladen. Das bei der trockenen Destillation abfallende Theerwasser ergab 2 Proc. Salmiak, was also von der Kohle circa 0,3125 Proc. ausmacht. Dieses Ammoniakwasser besitzt auch die merkwürdige Eigenschaft, dass man mit demselben nach Entfernung des Salmiaks sowohl Seide wie Wolle, ohne vorherige Beize anzuwenden, prachtvoll roth, violett, braun und schwarz färben kann. Der Farbstoff, durch blosses Eindampfen des mit Salzsäure im Ueberschusse versetzten Ammoniakwassers entstanden, lässt sich in trockener Form leicht darstellen. Vohl nennt ihn vorläufig Carbocarmin.

Die erhaltenen Coaks haben einen sehr geringen Aschengehalt und sind ein vorzügliches Brennmaterial. Diese Back-Glanzkohle kann also mit Vortheil zur Darstellung von Beleuchtungs- und Farbmaterialien benutzt werden und liefert ausserdem noch als Destillationsrückstand einen vortrefflichen Brennstoff.

Noch ist zu bemerken, dass das schwere zu Maschinenschmiere zu benutzende Oel, geeignet gereinigt, auf jeder Schiebe-, Uhr- und Barock-Lampe mit einem ausgezeichneten Lichteffecte und geringem Consum brennt, somit also das Rüböl vortheilhaft ersetzen kann. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 172. — Chem. Centrbl. 1865. 3.*) *B.*

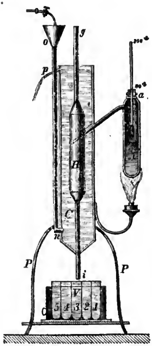
Ueber einen Apparat zur fractionirten Destillation der ätherischen Steinkohlen- und Schieferöle des Handels, um ihren Werth zu bestimmen;

von Regnault.

Die gegenwärtig im Handel vorkommenden beträchtlichen Mengen ätherischer Oele aus Steinkohlen oder Schiefertheer sind Gemenge, deren Werth von ihrem Gehalte an flüchtigen Stoffen und deren Natur bedingt wird. Aus den flüchtigsten stellt man ausschliesslich die schönen Farbstoffe, die Derivate des Benzins, dar; die von mittlerer Flüchtigkeit werden zu Firnissen und zum Entfetten der Wolle benutzt; die weniger flüchtigen dienen zur Fabrikation der Phenylsäure oder zur Beleuchtung.

Um den Werth dieser Gemenge zu bestimmen, hatte man bis jetzt nur die Destillation mit Thermometer und Notirung der innerhalb verschiedener steigender Temperaturen überdestillirenden Mengen, eine Methode, die auch zur Feststellung des Einfuhrzolles von den Behörden angewendet wird. Nun weiss man aber, dass dasselbe Gemenge flüchtiger Substanzen bei der Destillation verschiedene Temperaturen zeigt, je nachdem das Thermometer in die siedende Flüssigkeit taucht oder nur in dem entwickelten Dampfe sich befindet, es müssen also aus diesem Grunde auch die Mengen der Destillationsproducte andere sein. Um diese Unsicherheit zu beseitigen, construirte Regnault auf Ansuchen der Steuerbehörde den folgenden Apparat, von welchem die beistehende Zeichnung einen verticalen Durchschnitt darstellt.

A ist ein kleines cylindrisches, tubulirtes Gefäss von Kupfer, in welchem durch ein Thermometer regulirt das zu prüfende Oel erhitzt wird, B der Refrigerator von Messing, umgeben von Wasser, das bei o in C ein- und bei p abfliesst. Der Apparat ist dicht geschlossen, die Abkühlung ist so vollständig, dass von den Dämpfen durch die geöffnete Tubulatur g nichts Merkliches entweicht. Der



Apparat ruht auf drei Füssen P, zwischen welchen in einem horizontalen Falze der Träger V sich bewegt, der 5 unten geschlossene in C.C. getheilte Glasröhren neben einander enthält, so dass man sie der Reihe nach unter die Ausflussöffnung i des Kühlers bringen kann.

Man bringt mittelst einer Pipette 100 C.C. des zu prüfenden Oeles in A, so dass dieses Gefäss zu $^1/_3$ gefüllt ist; das mittelst eines Korkes in a befestigte Thermometer darf nicht in die Flüssigkeit eintauchen und muss mit dem 80° C. bezeichnenden Theilstriche dicht oberhalb des Korkes hervorragen. Es sind so die Bedingungen der Versuche jedesmal dieselben; die Erhitzung geschieht durch eine Gas- oder Weingeistflamme. Man sammelt in:

Glasröhre	1	das	Destillat	unter	100° C.
„	2	„	„	von	100—120° C.
„	3	„	„	„	120—140° C.
„	4	„	„	„	140—160° C.
„	5	„	„	„	160—180° C.

Die in B condensirten Flüssigkeiten setzen sich in Gleichgewicht mit der Temperatur des Wassers in dem Seitenrohre o n, so dass alle Destillate gleiche Temperatur haben, die der Wärme der umgebenden Luft fast gleich ist. Man nimmt an, dass jeder C. C. der Destillate die Gewichtsprocente der verschiedenen Oele in dem ursprünglichen Oele bezeichnet; der wegen der verschiedenen Dichtigkeit der Destillate mit unterlaufende Fehler ist höchst unbedeutend.

Für Destillationen mit grösseren Mengen ersetzt man das Gefäss A durch ein grösseres. Die Methode eignet sich sowohl für genaue Siedepunctbestimmungen, als auch zur Prüfung einer Flüssigkeit auf ihre Reinheit, welche

durch die Beständigkeit der Temperaturgrade bewiesen sein würde. (*Annal. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber Béchamp's Methode der Reinigung der schweren Theeröle, und einen in diesen befindlichen neuen Kohlenwasserstoff.

A. Béchamp gründet seine Reinigungsmethode auf die Löslichkeit des wasserfreien Zinnchlorids in den Theerölen, während die Verbindungen desselben mit den darin befindlichen Basen unlöslich sind. Man versetzt zu diesem Zwecke das zu verarbeitende Theeröl mit der nöthigen Menge Zinnchlorids (auf 5 Liter 60—100 Grm. $SnCl^2$) und destillirt die über dem sich rasch absetzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, bis nur noch eine theerige stinkende Masse, die bei stärkerem Erhitzen viel Naphthalin geben würde, zurückbleibt. Bevor man nun zur fractionirten Destillation schreitet, behandelt man die Kohlenwasserstoffe zur Entfernung überschüssigen Zinnchlorids mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, wodurch der Siedepunct des Gemenges merklich sinkt. Bei der nun folgenden fractionirten Destillation gehen über:

Benzol................	zwischen	80⁰	und	86⁰
Toluol................	„	110⁰	„	114⁰
Xylol.................	„	126⁰	„	130⁰
Neuer Kohlenwasserstoff*)	„	138⁰	„	140⁰
Cumol.................	„	148⁰	„	151⁰
Cymol.................	„	172⁰	„	175⁰.

Der neue Kohlenwasserstoff hat nach mehrmaligem Umdestilliren den Siedepunct constant zwischen 139⁰ und 140⁰, bricht das Licht sehr stark, ist vollkommen durchsichtig und riecht ähnlich wie das Benzol oder Toluol, jedoch angenehmer. Béchamp verspricht weitere Versuche darüber anzustellen.

Hierzu bemerkt Naquet, dass er auch bereits vor längerer Zeit aus dem Theeröle grössere Mengen eines neuen Kohlenwasserstoffes erhalten habe, der zwischen 139⁰,5 und 140⁰,5 übergeht und entweder die Zusammensetzung $C^{18}H^{12}$ oder $C^{16}H^{10}$ besitze, wovon die erstere die wahrscheinlichere sei. Cumen konnte Naquet in dem Theeröle

*) Dieser sogenannte neue Kohlenwasserstoff Béchamp's ist nach Beilstein's Untersuchungen das wahre Xylol $C^{16}H^{10}$.

nicht finden. Durch Behandeln der Nitroverbindung des neuen Kohlenwasserstoffes mit alkalischer Schwefelammoniumlösung konnte Naquet eine noch nicht näher bestimmte krystallisirte Verbindung, jedenfalls das entsprechende Amin erhalten. Chlor wirkte ebenfalls ein, doch liess sich die Zusammensetzung der erhaltenen Producte nicht ermitteln. Weitere Mittheilungen stellt Naquet in Aussicht. (*Compt. rend. T. 59. — Chem. Centrbl. 1865. 10.*) *B.*

Ein krystallisirtes Hydrat des Phenylalkohols

erhielt F. C. Calvert (*Journ. of the chem. soc. S. 2. V. 3.*) durch Vermischen von 4 Th. Carbolsäure mit 1 Th. Wasser bei 4° C. Die Krystalle, sechsseitige rhombische Prismen, sind löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmelzen bei 16° und haben die Formel $C^{12}H^6O^2, 2HO$. Da sie gleich dem einfachen Hydrat neutral reagiren, so lag es nahe, zu suchen, ob das letztere mit Recht als Säure, wie es gewöhnlich geschieht, aufgefasst wird. Hierauf gehende Versuche, mit Kalilauge angestellt, zu welcher so lange Phenyloxydhydrat gesetzt wurde, bis die Flüssigkeit sich in zwei Schichten sonderte, ergaben negative Resultate. Ebenso geht das Phenyloxydhydrat mit Ammoniak keine Verbindung ein. Constante Bleiverbindungen fehlen und ausserdem zersetzt sie Alkalicarbonate nicht.

Es ist also die sogenannte Carbol- oder Phenylsäure eine neutrale Verbindung, und zwar das Hydrat eines Alkohols, dessen Bihydrat die oben beschriebene Substanz ist. Dasselbe Bihydrat erhält man auch aus den zwischen 150°—200° übergehenden Theerölen sowohl, wie aus reinem Phenyloxydhydrat beim Mischen mit einer höchst concentrirten Kalilösung in Gestalt einer weissen Krystallmasse, die nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier nur eine geringe Menge Kali enthält. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 95. 2 u. 3.*) *B.*

Synthese von Kohlenwasserstoffen der Bezolreihe.

R. Tollens und R. Fittig haben aus Phenyl und verschiedenen Redicalen der Aethylreihe folgende sogenannte gemischte Radicale dargestellt.

Methyl-Phenyl, ($C^2H^3, C^{12}H^5$). Gleiche Aequivalente Jodmethyl und Monobrombenzol werden mit ungefähr dem gleichen Volumen Wassers und alkoholfreien Aethers verdünnt. Hierauf wird Natrium hinzugefügt.

Nachdem die Einwirkung vorüber ist, destillirt man und erhält nach dreimaliger Rectification eine wasserklare, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit mit dem constanten Siedepuncte 111° und dem spec. Gew. 0,881. Diese Flüssigkeit ist Methyl-Phenyl, welches in allen seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem Toluol aus Steinkohlentheer übereinstimmt.

Aethyl-Phenyl, ($C^4H^5, C^{12}H^5$), wird ebenso wie die vorige Verbindung aus einem Gemische von Brombenzol und Bromäthyl erhalten. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Toluol sehr ähnliche Flüssigkeit und siedet bei 133°. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine ölförmige Nitroverbindung, das Nitroäthylphenyl, durch rauchende Schwefelsäure wird es in eine Sulfosäure verwandelt, die mit Baryt in sehr beständigen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Amyl-Phenyl, ($C^{10}H^{11}, C^{12}H^5$), aus Brombenzol und Bromamyl gewonnen, bildet eine wasserklare Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht benzolartigen Geruch. Es siedet bei 195°. Durch rauchende Salpetersäure wird es gleichfalls in eine Nitroverbindung, und durch concentrirte Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 303—323.*) *G.*

Ueber die explosiven Eigenschaften des Pikringelbs.

Das Preussische Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten erlässt folgende Bekanntmachung:

In neuerer Zeit wird in der Färberei vielfach ein gelbes Pigment unter dem Namen Pikringelb oder Anilingelb verwendet, welches theils aus reiner Pikrin-Salpetersäure, grösstentheils aber aus Präparaten besteht, in denen letztere als wesentlicher Bestandtheil sich befindet. Nach den bisherigen Wahrnehmungen ist dieser Farbstoff ein zu spontanen Entzündungen und Detonationen nicht geneigter Körper. Es wird deshalb ohne besondere Vorsichtsmassregeln verpackt, versendet, mit anderen Artikeln zusammen gelagert und in grösseren Mengen in den Arbeits- und Verkaufslocalen vorräthig gehalten. Die Annahme, dass alle Gattungen dieses Farbstoffs ungefährliche Körper seien, trifft jedoch nicht zu. Ein unlängst in Berlin vorgekommener, von beklagenswerthen Folgen begleiteter Unglücksfall hat zu Ermittelungen Anlass gegeben, als deren Ergebniss sich herausgestellt hat, dass

unter den käuflichen, als Pikrinsäure oder Anilingelb bezeichneten gelben Pigmenten Producte vorkommen, welche leicht, schon durch einen blossen Funken, entzündlich sind, mit ungemeiner Heftigkeit detoniren und wegen dieser Eigenschaften zu Unglücksfällen Veranlassung geben können. Die angestellten Versuche haben ergeben, dass die an sich ungefährliche Pikrinsäure die explosiven Eigenschaften erhält durch Vereinigung mit Alkalien, Kali oder Natron, und dass das Präparat mit grosser Gewalt detonirt, wenn auch nur ein Theil der Pikrinsäure durch eine der gedachten Basen neutralisirt worden ist. Die Alkalien enthaltenden gelben Pikrinfarbstoffe sind von der reinen Pikrinsäure dadurch zu unterscheiden, dass die letztere in der Regel ausschliesslich aus kleinen ausgebildeten Krystallen besteht, welche eine hell schwefelgelbe Farbe zeigen, während das gefährliche Pigment als ein feines Pulver von etwas dunkler gelber Farbe erscheint. Zur Vermeidung von Unglücksfällen wird das Publicum hierauf aufmerksam gemacht. (*Magd. Ztg. 1865.*) *B.*

Ueber einige pikrinsaure Salze.

Obschon die Pikrinsäure mehrfach der Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen ist, so hat die Literatur über dieselbe doch noch verschiedene Lücken, welche D. Müller auszufüllen versucht.

Pikrinsaures Manganoxydul stellte Müller dar durch Sättigen einer wässerigen Auflösung von Pikrinsäure mit kohlensaurem Manganoxydul. Dies Salz bildet hellgelbe, luftbeständige Krystalle des rhombischen Systems, und entspricht nach der angestellten Analyse der Formel $MnO, C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O + 5\,HO$.

Pikrinsaures Kupferoxyd. Nach Marchand krystallisirt dies Salz aus weingeistiger Lösung in grünen Nadeln mit 5 Aeq. Wasser. Müller krystallisirte es aus einer wässerigen Flüssigkeit und erhielt glänzende Krystalle von lebhaft grüner Farbe, welcher der Formel $CuO, C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O + 10\,HO$ entsprechen, sich mithin durch grössern Wassergehalt von dem von Marchand dargestellten unterscheiden.

Pikrinsaures Cadmiumoxyd krystallisirt in hellgelben Tafeln und entspricht die Zusammensetzung der Formel $CdO, C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O + 7\,HO$.

Pikrinsaures Eisenoxydul bildet bräunlich-gelbe Krystalle, die sich schon unter 100° C. olivengrün bis

schwarz färben und theilweise zersetzen. Die aus der Analyse entwickelte Formel ist FeO, $C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O + 5\,HO$.

Pikrinsaure Thonerde krystallisirt in gelben Nadeln, die beim Behandeln mit Wasser sich unter Ausscheidung von Thonerde theilweise zersetzen. Die durch Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $Al^{2}O^{3}, 2(C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O) + 16\,HO$.

Pikrinsaures Eisenoxyd bildet röthlich-gelbe Nadeln, die sich beim Lösen in Wasser unter Ausscheidung von Eisenoxyd zersetzen. Es entspricht die Zusammensetzung derselben der Formel $Fe^{2}O^{3}, 2(C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O) + 16\,HO$. (*Poggend. Annal. 1865. No. 2. S. 103—133.*)

E.

Ueber Oxanilin; von R. Schmidt.

Die Nitrosalicylsäure wird durch Zinn und Chlorwasserstoffsäure leicht in Amidosalicylsäure umgewandelt. Diese letztere krystallisirt in prächtigen Nadeln und giebt wie viele andere Amidverbindungen sowohl mit Basen als mit starken Säuren Salze.

Eines der zahlreichen Producte der Zersetzung der Amidosalicylsäure ist das Oxanilin. Es entsteht bei der trocknen Destillation der Amidsäure, die man mit Bimsstein mischt, nach der Gleichung:

$$\underbrace{HO, (C^{12}\left\{\begin{matrix}H^{4}\\H^{2}N\end{matrix}\right\}O^{2})[C^{2}O^{2}]O}_{\text{Amidosalicylsäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}O^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}N}_{\text{Oxanilin.}} + C^{2}O^{4}.$$

Man behandelt das Sublimat mit leicht durch Essigsäure angesäuertem Alkohol: Das Oxanilin bleibt als weisse geruchlose Masse zurück. Das Oxanilin, welches Anilin $\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H^{2}\end{matrix}\right\}N + O^{2}$ ist, löst sich in heissem Wasser und heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in wenig gefärbten Krystallen ab. Die wässerige Lösung bräunt sich an der Luft, setzt eine braune, amorphe Substanz ab und reducirt leicht die Lösungen der edlen Metalle, indem sie eine prächtig violette Färbung annimmt. Die gleiche Färbung entsteht durch Salpetersäure. Eine charakteristische Reaction ist die tief indigblaue Farbe, welche wässerige Oxanilinlösung durch Vermischen mit einer alkalischen Flüssigkeit annimmt, durch Zusatz einer Säure verschwindet die Farbe. Das Oxanilin vereinigt

sich leicht mit Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. s. w., und bildet lösliche, krystallisirbare Salze. Die Lösungen der völlig neutralen Salze verändern sich an der Luft, die der sauren Salze sind beständig. (*Ann. de Chim. et de Phys. Déc. 1864.*) *Dr. Reich.*

Anilinpurpur.

Der käufliche krystallisirte Anilinpurpur ist, wie W. H. Perkin jetzt nachweist, das schwefelsaure Salz einer Base, die er mit dem Namen Mauveïn bezcichnet. Diese Base erhält man, wenn man eine Lösung von Kalihydrat zu einer siedenden Lösung von Anilinpurpur setzt. Die Farbe geht sogleich aus Purpur in Blau-Violett über und beim Stchen scheidet sich dann das Mauveïn als ein krystallinischer Körper aus, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Wasser eine schwarze, glitzernde, gepulvertem Eisenglanz nicht unähnliche Beschaffenheit zeigt.

Das Mauveïn hat die Zusammensetzung $C^{54}H^{24}N^4$, löst sich in Alkohol zu einer violetten Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren sofort eine Purpurfarbc annimmt, ist ein sehr beständiger Körper, zersetzt Ammoniaksalze leicht und giebt beim Erhitzen ein basisches Oel, welches nicht Anilin zu sein scheint.

Das schwefelsaure Mauveïn, identisch mit dem käuflichen Anilinpurpur, hat die Formel $2(C^{54}H^{24}N^4), H^2O^2, S^2O^6$. Das salzsaure, bromwasserstoffsaure, jodwasserstoffsaure und essigsaure Mauveïn krystallisiren gut. Die Kohlensäure wird vom Mauveïn schnell absorbirt. Leitet man Kohlensäuregas durch siedenden Alkohol, welcher Mauveïn suspendirt enthält, so scheidet sich beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit das kohlensaure Salz in Prismen aus, welche das Licht mit grüner Farbe metallisch reflectiren. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 201—210.*) *G.*

Ueber Anilinblau (Bleu de nuit).

Von Schlumberger und Passavant wurde essigsaures Natron mit Fuchsin und Anilinöl zur Darstellung des Lichtblaues angewandt. Um das Blau grünstichig zu machen, verfährt man besser nach folgender Methode von Levinstein: 3 Th. Anilinöl werden mit 1 Th. Anilinroth auf 180° so lange erhitzt, bis das Roth in Violett

sich verwandelt hat, was nach circa 3—4 Stunden geschieht. Alsdann fügt man $^1/_2$ Th. essigsaures Kali zu und steigert die Temperatur auf 190°; nach circa $1^1/_2$ Stunden ist alles Roth in Blau verwandelt; man erhitzt dann noch so lange, bis eine Probe auf Porcellan gerieben, eine grünblaue Farbe zeigt. Dann giesst man die ganze Masse in Spiritus und entfernt das überschüssige Anilinöl durch Kochen in concentrirter Salzsäure. Hierbei scheidet sich das *Bleu de nuit* als compacte, bronzefarbige Masse aus; die überstehende Salzsäure wird dann mit Wasser verdünnt, wobei ein Niederschlag von violetter Farbe sich ausscheidet. Dieser Niederschlag löst sich in Spiritus und färbt Rothblau. (Im Handel *Bleu de Lyon.*) Das zuerst ausgewaschene Lichtblau (*Bleu de lumière*) löst sich ebenfalls nur in starkem Alkohol. (*Polyt. Centrbl. 1865.*) *B.*

Vergiftung mit Anilin.

Ein junger Mann von 18 Jahren, Droguist, welcher sich seit 2 Monaten mit dem Einpacken von Anilinfarben beschäftigte, deren Staub trotz dem häufigen Waschen, ihm Hände, Gesicht und Haare blau färbten, erkrankte in Folge des häufigen Einathmens dieser Stoffe, indem sich die Symptome einer Vergiftung zeigten.

In England hat man ähnliche Vergiftungen schon oft beobachtet. Letheby zieht aus seinen an Thieren angestellten Versuchen folgende Resultate:

Das reine Anilin wirkt als ein starkes Narcoticum. Es übt eine locale reizende Wirkung auf Magen und Gedärme.

Das reine Alkaloid ist giftiger als die Salze des Anilins.

Das Anilin bewirkt bei Thieren heftige klonische, bisweilen tonische Krämpfe, welche fast bis zum Tode fortdauern, Verminderung der Sensibilität und Sinken der Körpertemperatur. Der Einfluss auf das Athmen und den Herzschlag ist nicht genau bestimmt. Die Respirationsmuskeln nehmen an den klonischen Krämpfen Theil. Bei schneller Vergiftung lässt sich das Anilin in den Organen auffinden. (*Ann. d'hygiène et méd. leg. — Journ. de Pharm. et de Chim.*) *B.*

Ueber die Gefährlichkeit der Anilinfarben zum Färben von Liqueuren und Conditoreiwaaren.

Der Gebrauch der Anilinfarben, welche wegen ihrer Schönheit in neuerer Zeit auch zum Färben von Liqueuren und Conditoreiwaaren benutzt werden, macht, nach R. Schwarz zum Behufe dieses Zwecks die grösste Vorsicht nöthig, vorzüglich bei Anwendung des Anilinroths (Fuchsin, Roseïn), denn nach der jetzigen Bereitung bildet die Arsensäure die oxydirende Substanz, welche das Anilin in den prächtig rothen Farbstoff umwandelt. Bei Verwendung des Anilinroths zum Färben der Liqueure und Conditoreiwaaren darf demnach nur die Auflösung des reinen krystallisirten Farbstoffs in Gebrauch gezogen werden, dieselbe ist arsenfrei, dagegen die der rohen, ungereinigten Masse stets stark arsenhaltig. Die Gefährlichkeit der Anilinfarben beschränkt sich nur auf das Anilinroth, da Violett und Blau erst aus dem reinen krystallisirten Anilinroth bereitet werden. (*Polyt. Notizbl. 1865. 13.*) *B.*

Naphtylsulfhydrat.

Analog wie aus dem Chlorid der Phenylschwefelsäure durch nascirenden Wasserstoff Phenylmercaptan entsteht, bildet sich auch aus dem Chlorid der Naphtylschwefelsäure nach A. Schertel das Naphtylsulfhydrat, $C^{20}H^7S$, HS. Dasselbe ist ein farbloses, stark Licht brechendes Oel von unangenehmem, jedoch nicht sehr intensiven Geruch, nicht mischbar mit Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es hat 1,146 spec. Gew. bei 23° C., siedet bei 285° C. und lässt sich unzersetzt beinahe bis zum letzten Tropfen abdestilliren. Es theilt mit den übrigen bekannten Mercaptanen die Eigenschaft, das eine Atom Wasserstoff gegen Metalle leicht auszutauschen.

Wird seine alkoholische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt und hernach in einem offenen Cylinderglase der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheiden sich schon nach einigen Tagen gelbe durchsichtige Krystalle von Zweifach-Schwefelnaphtyl, $(C^{20}H^7)S^2$, aus. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXII. 91—95.*) *B.*

IV. Literatur und Kritik.

Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte in der Pharmacie und verwandten Wissenschaften in allen Ländern im Jahre 1864. Redigirt von Prof. Dr. Scherer, Prof. Dr. Virchow und Dr. Eisenmann. Verfasst von Dr. Eisenmann in Würzburg, Dr. Eulenburg in Berlin, Prof. Dr. Fick in Zürich, Prof. Dr. Husemann in Göttingen, Prof. Dr. Löschner in Prag, Prof. Dr. Scherer in Würzburg und Prof. Dr. Wiggers in Göttingen. Neue Folge. 14ter Jahrgang. I. Abtheilung. Würzburg, Verlag der Stahelschen Buch- und Kunsthandlung. 1865.

I. Theil.

Bericht über die Leistungen in der Pharmakognosie und Pharmacie von Prof. Dr. Wiggers in Göttingen.

Literatur für Pharmakognosie und Pharmacie.

Unter dieser Rubrik führt Referent 50 Werke und Schriften auf, welche im Bereiche derselben erschienen sind für das Jahr 1864. Für eine nähere Beurtheilung sind dem Verfasser theils von der Redaction, theils von den Verfassern selbst 10 Werke zugesandt worden.

Die Eintheilung des Werkes ist gleich der früheren.

I. Pharmakognosie.

A. Pharmakognosie des Pflanzenreiches.

1) Allgemeine pharmakognostische Verhältnisse.
2) Studien allgemein verbreiteter Bestandtheile der Pflanzen.
3) Arzneischatz des Pflanzenreiches nach natürlichen Familien geordnet.

Fungi. Lichenes. Algae. Lycopodiaceae. Gramineae. Irideae. Asphodeleae. Colchicaceae. Palmae. Orchideae. Piperaceae. Abietineae. Moreae. Cannabineae. Thymeleae. Laurineae. Synanthereae. Ericineae. Labiatae. Convolvulaceae.

Solaneae. Solanum tuberosum. Die von Haaf über den Solaningehalt der nicht ganz reifen Kartoffeln mitgetheilte Erfahrung war von Hager in Zweifel gezogen worden, in Folge dessen Haaf neuere Erfahrnngen mittheilt, welche seine früheren Angaben nicht allein bestätigen, sondern auch ausweisen, dass das Solanin seinen Sitz vorzugsweise in den Schalen hat und dass dasselbe, wenn die Kartoffeln in Wasser gekocht werden, grössten-

theils in dieses Wasser übergeht, aber nicht daraus entfernt wird, wenn man die Kartoffeln bratet.

In völlig reifen Kartoffeln fand er kein Solanin; waren aber dieselben Kartoffeln bis zum Mai des folgenden Jahres aufbewahrt worden und dann bereits im Keimen begriffen, so fand er in den ganzen völlig von Keimen befreiten Kartoffeln 0,032, in den ganz dünn davon genommenen Schalen 0,036 und in den geschälten nur 0,024 Proc. Solanin. Haaf ist der Ansicht, dass der Gehalt an Solanin auch der innern Substanz sowohl reifer als auch im Keimen begriffener Kartoffeln so gross ist, um schädlich zu werden. So hält er es auch für bedenklich, dem Vieh solche Kartoffeln als Futter zu geben. Mehrere Oekonomen haben bereits grosse Nachtheile erfahren, welche namentlich die Keime dem Vieh gefüttert hatten.

Apocyneae. Strychneae. Rubiaceae. Fraxineae. Umbelliferae. Menispermeae. Myristiceae. Krameriaceae.

Papaveraceae. Papaver somniferum. Opium. Referent hat bei einem freundlichen Besuche des Herrn. Dr. R. Baur, Chemiker des Hauses Mathieu & Comp. in Constantinopel, Gelegenheit gehabt, verschiedene statistische Verhältnisse über einige Sorten Opium genauer zu erfragen, wodurch die von ihm im vorigen Jahresberichte S. 43 mitgetheilten Nachrichten theils eine Berichtigung, theils eine Erweiterung erfahren. (S. Archiv der Pharm. Bd. 123. Juliheft. Literatur und Kritik.)

Opium turcicum wird in der asiatischen Türkei am sorgfältigsten bei Gheive zubereitet und viel nach Constantinopel gebracht und hier sehr bevorzugt. Wegen seines Reichthums an Morphin und wegen seiner sonstigen vorzüglichen Beschaffenheit zeigte sich dasselbe auch in unserm deutschen Handel häufiger. Dieses Opium zeichnet sich schon auf den ersten Blick dadurch aus, dass die beiden Blätter, womit auf beiden Seiten die plattrunden Kuchen in ähnlicher Weise wie beim ägyptischen Opium fest beklebt sind, noch immer eine auffallend grünliche Farbe haben, welche natürlich bei älterem Opium verblassen kann und muss. Was die vielen Smyrnaer und Constantinopolitanischen Arten von türkischem Opium betrifft, so muss dem ersteren das

Opium aegyptiacum falsum unsers Handels zugelegt werden, indem es nach Baur aus Smyrna in den Handel gebracht und daselbst aus andern türkischen Opiumarten in noch unbekannter und zur Zeit nur erst aus der Beschaffenheit, die es bei seiner Untersuchung herausstellt, jedenfalls in unvollständig und unsicher ableitbarer Weise fabricirt wird.

Opium aegyptiacum verum giebt es nach Baur's Angabe nicht mehr und was dafür als in Aegypten gewonnen noch im Handel cursirt, ist nur ein Smyrnaer Kunstproduct.

Opium macedonicum wird nach Baur wirklich aus bei Salonik in Macedonien gebautem Mohn gewonnen, aber auch sehr verfälscht in den Handel gebracht. Dieses macedonische Opium kommt sowohl mit dem vortrefflichen Gheive-Opium, als auch mit dem fingirten ägyptischen Opium aus Smyrna darin überein, dass alle drei Arten zu linsenförmig plattrunden Kuchen geformt und diesen nach jeder Seite ein, also jedem Kuchen zwei Blätter fest und so angeklebt sind, dass die dickere Mittelrippe mehr oder weniger in der Mitte auf jeder der beiden Flächen liegt. Bei dem so morphinreichen und sonst so ausgezeichnet beschaffenen Gheive-Opium sind die Blätter, wenn nicht zu alt, immer grünlich, dagegen haben

sie bei dem macedonischen und dem fingirten ägyptischen Opium schon gleich eine verblasste schmutzig-gelbe Farbe, und während das fingirte ägyptische Opium eine völlig dichte, homogene und fast rein leberfarbige Masse bildet, welche ziemlich constant 7 Procent Morphin enthält, bietet das macedonische Opium eine mehr krumig-körnige, dunkelbraune bis schwärzliche und noch morphinärmere Substanz dar.

Euphorbiaceae. Diosmeae. Cusparieae.

Amyrideae. Boswellia. Nach einer gründlichen Erklärung, welche Hanbury gegen Henkel ausgesprochen hat, als Letzterer im Herbst 1863 bei Gelegenheit eines Besuches der Sammlungen des Kew-Museums in London mit demselben eine wissenschaftliche Unterredung hatte, kommt aller Weihrauch des Handels nur allein von der Somali-Küste in Afrika und betrifft derselbe also, gleich wie von jeher, auch jetzt noch den arabischen oder afrikanischen Weihrauch, den wir seit Royle's Angaben von *Boswellia floribunda* abzuleiten wohl begründete Ursache hatten und welcher nach Hanbury von jener Küste über das rothe Meer nach Indien und von da nach England gebracht wird, so dass es sich damit auch jetzt noch so verhält, wie er uns nach Mittheilungen von Vaughan bereits 1852 nachgewiesen hatte. Berg erklärt jedoch in seiner pharmaceutischen Waarenkunde und in seiner mit Schmidt bearbeiteten Darstellung und Beschreibung der nach der Preussischen Pharmakopöe officinellen Gewächse, ziemlich entschieden, dass der ostindische Weihrauch fast allein nur noch in unsern Handel komme und er hat daher auch nur den ihn liefernden Baum, *Boswellia serrata*, in dem letzteren Werke abgebildet, doch ohne weitere Nachweisungen darüber zu geben. Die bisherige Ableitung des arabischen oder afrikanischen Weihrauchs erscheint aber wieder in Zweifel gestellt, indem Henkel die eigentliche Stammpflanze in Hanbury's Herbarium zu sehen Gelegenheit hatte und daran die Bemerkung knüpft, dass das eingelegte Exemplar, wiewohl ohne Blüthen und Früchte, ohne Zweifel eine *Boswellia*-Art repräsentire, dass aber diese Art noch keine botanisch charakterisirte sei und daher erst noch erforscht werden müsse.

So viel steht jedoch wohl fest, abgesehen von dem unsicher gewordenen Ursprung, dass wir in unserm Handel nur den arabischen Weihrauch haben, und dass es wohl ostindischen Weihrauch giebt, dass aber dieser nur von den Eingeborenen verwendet und nicht exportirt wird.

Flückiger hat inzwischen eine vollständige Uebersicht der bisherigen Angaben über die Herkunft, den Ursprung und die merkantilischen Verhältnisse des Weihrauchs im europäischen Handel bearbeitet und er zieht daraus die folgenden, Hanbury's Entscheidung bestätigenden Schlüsse:

Boswellia serrata Col. & Roxb. ist vermuthlich nur auf Indien beschränkt.

Im Grosshandel giebt es keinen indischen Weihrauch, aber vermuthlich stammt der seit einiger Zeit aufgetauchte Bombay-Mastix von jener *Boswellia serrata* oder einem nahe verwandten Baume.

Arabien liefert jetzt noch Weihrauch, aber einzig und allein, wie von jeher, die beschränkte Küstenlandschaft Mahrah an der zwischen Ras Fartak und Ras Nus gelegenen Bucht, dem „Sinus Sachalites“ der Alten.

Dieser Landstrich ist das berühmte Weihrauchland und sein

Weihrauchbaum ist die *Boswellia floribunda Royle* (*Bosw. papyrifera Hochst.*). Dieser Baum ist ausserdem verbreitet vom Ostkap Afrikas, Hafun (Guardafui), ja vielleicht von der Insel Socotra an durch die Somaliküste und Abyssinien bis in die Länder westlich vom obern Laufe des weissen Nils, überall in grosser Zahl gesellschaftlich auftretend und für sich oder zum Theil mit Mimosen Bestände bildend. Die Somaliküste scheint mehr Weihrauch zu erzeugen, als die arabische; das Product der ersteren ist gleich dem der arabischen und geht nach Aden und Makalla, von da gewöhnlich nach Bombay, weniger nach dem rothen Meere und nach Calcutta.

Die somalisch-arabische Waare gelangt aus Indien als „indischer Weihrauch" nach Europa.

Diese Behauptungen wünscht Flückiger doch noch durch weitere authentischere Nachweisungen begründet zu sehen.

Caesalpineae. Hymeneae etc. In Folge der von Worlée erschienenen Abhandlung über die verschiedenen Copalsorten (diese Abhandlung hat schon im vorjährigen Jahrgange des Archivs Aufnahme gefunden), hat sich Henkel veranlasst gefunden, auch seine Ansichten über die Herkunft und Eintheilung der Copalsorten auszusprechen. Henkel hält die Vertheilung der Copalsorten in harte und weiche für technische Anwendungen zwar sehr zweckmässig, aber die beste Uebersicht gewährt nach ihm die folgende Eintheilung derselben:

1. Afrikanischer Copal. Umfasst die auf der Ostküste von Afrika und auf Madagascar gesammelten und im Handel als Copal von Zanzibar, Mozambique, Madagascar und irriger Weise auch als ostindischer Copal vorkommende Sorten, welche man von *Hymenaea verrucosa* und *Trachylobium petersianum* ableitet. Henkel vermuthet, dass von daher auch der westindische Copal der pharmakognostischen Lehrbücher angebracht werde, welcher sich wie Worlée's Benguela-Copal verhalte und den man, wahrscheinlich unbegründet, von verschiedenen und selbst solchen *Hymenaea*-Arten ableitet, welche in Brasilien geringe weiche Copalsorten liefern.

Die von der Westküste von Afrika, namentlich Sierre Leone, Goldküste, Sclavenküste, Süd-Guinea etc., vorkommenden Copalsorten stammen theilweise von der *Guibourtia copalifera* und theilweise von verwandten und andern noch unbekannten Bäumen. Dazu gehören der Copal von Sierra Leone, Angola, Sudan, Cowora, Congo etc. Diese Arten haben meist eine kugelige Form und einen erdigen, weissgelblichen oder röthlichen Ueberzug, nach dessen Entfernung durch Abwaschen die härteren und besseren Sorten eine mit warzenförmigen Erhabenheiten, der sogen. Gänsehaut, versehene Oberfläche darbieten, ähnlich wie bei dem Zanzibar-Copal. Im Innern sind die Stücke sehr verschieden, theils durchsichtig und glasartig, theils opak, von blassgelblicher bis dunkelrother Farbe.

2. Amerikanischer Copal. Umfasst die weicheren Copalarten, welche als mexikanischer, brasilianischer und südamerikanischer Copal bekannt sind und welche sehr verschiedenen Bäumen, namentlich Arten von *Hymenaea* und *Trachylobium*, der *Vouapa phaseolacarpa*, nach Andern jedoch wahrscheinlicher verschiedenen Arten von *Elaphrium* und *Icica* ihren Ursprung verdanken sollen. Alle haben einen geringeren Handelswerth als die afrikanischen Arten. Henkel glaubt ferner nicht zu irren, wenn er auch die

westindischen Arten dazu rechnet und dieselben mit dem westindischen *Anime* der deutschen Pharmakognosten für identisch hält. Alle dahin gehörigen Arten sind meist grosse und ungleichartige Massen von sehr ungleicher Farbe und mit eingesprengten matteren, fast erdigen Stellen.

3. Australischer Copal. Dazu gehört allein nur der weiche Copal, welcher Kowrie- oder Cauri-Copal genannt wird, wie ihn Worlée charakterisirt hat.

4. Ostindischer Copal. Die dazu gehörigen Sorten scheinen nur ausnahmsweise in den europäischen Handel zu kommen. Henkel zählt dazu die nach Worlée angeführten Manilla-Copalarten, dann das Harz von *Vateria indica* (das *Piney resin* der Engländer), und darauf führt derselbe noch verschiedene Harze von ostindischen Bäumen auf, welche mehr oder weniger geeignet sind, den Copal in seiner eigentlichen Bedeutung zu ersetzen, so namentlich das Harz von *Shorea robusta* und *Sh. Tambugaia*, *Canarium strictum*, *rostratum* und *legitimum*, *Retinodendron Rassac*, *Dammara orientalis*, *Hopea micrantha* und *H. splendida*, mit der Bemerkung, dass der orientalische Dammar des Handels nicht bloss das Harz von *Dammara orientalis*, sondern auch das Harz von den erwähnten *Hopea*-Arten betreffen soll.

Nach Wiederhold soll zwar das beste Lösungsmittel für Copal Aceton sein, die Bereitung des Copalfirnisses mit Aceton wird aber wohl wegen des Kostenpreises desselben, à Loth 3 — 4 Sgr., auf grosse Schwierigkeiten stossen.

Bactryrilobium fistula. Als *Cassia fistula* ist bekanntlich die Gliederhülse nur von diesem Baume officinell geworden, derselben aber zuweilen auch die viel grössere Frucht von *Cassia brasiliana* und eine kleinere Frucht unsicheren Ursprungs untergeschoben oder damit verwechselt worden.

Die Angaben, welche Henry, Guibourt, Pereira und Dierbach über den Ursprung und die Abstammung dieser Drogue machen, erklärt Hanbury für nicht richtig, indem derselbe jetzt ausser Zweifel setzt, dass sie die Gliederhülse von

Cassia moschata Humb. et Bonpl. (*Cathartocarpus moschatus Don.*) betrifft, einem Baume, der auf der Landzunge von Panama und an den Strömen Magdalena, Orinoco und Cassiquiare in Neu-Granada einheimisch ist.

Zu dieser Entscheidung war Hanbury dadurch in den Stand gesetzt, dass er diese Früchte nicht allein von Morson als aus Neu-Granada nach London gekommen, sondern auch mit blühenden und beblätterten Zweigen begleitet von Hayes aus Panama zur Untersuchung bekam, so dass er die Früchte unter sich und mit denen von Guibourt vergleichen konnte, wobei sie sich nicht nur als völlig identisch herausstellten, sondern auch die botanische Identität des sie liefernden Baumes mit Humboldt's und Bonpland's *Cassia moschata* nachgewiesen werden konnte; Hanbury hat daher auch eine sehr genaue und entsprechende botanische Beschreibung von dem Baume geliefert.

Papilionaceae. Physostigma venenosum. Dr. v. Lingen berichtet über eine noch glücklich geheilte Vergiftung eines 22jährigen Mannes, welcher fast eine ganze Ordealbohne in der Meinung verzehrt hatte, dass die Früchte amerikanische Nüsse seien. Derselbe hatte keinen besonderen Geschmack daran bemerkt und erst nach 1/4 Stunde bemerkte er die ersten Spuren einer Vergiftung, von welcher er durch Brechmittel etc. gerettet wurde.

Ueber eine in Liverpool vorgekommene und sehr grossartige Vergiftung mit Ordealbohnen giebt Edward's (*Pharm. Journ. and Transact. VI. 99, 134 u. 138*) einen kurzen Bericht, zufolge dessen 70 Kinder, meist unter 10 Jahren, 1/2 bis 6 entschälte Samenkerne derselben verzehrt hatten. Die Vergiftungssymptome stellten sich erst nach 1/2 Stunde ein, durch eine sorgfältige ärztliche Behandlnng wurden sie fast alle gerettet, bis auf einen sechsjährigen Knaben, welcher 6 Kerne verzehrt hatte uud der Vergiftung erlag.

Diese Ordealbohnen waren mit dem Schiff „Commodore“ von der Westküste Afrikas nach Liverpool gekommen und in ganz sorgloser Weise mit Kehricht aus dem Schiffe ausgeworfen worden, wo sie dann jene dort spielenden Kinder an den Schnttbaufen fanden nnd irrig als essbare Nüsse verzehrten.

Astragalus verus. Die verschiedenen Sorten von Traganth sind von Vogl auf ihre histologische Beschaffenheit studirt worden.

Der syrische Traganth zeigt unter einem Mikroskop mehr oder weniger zahlreiche deutliche Zellen mit in Wasser stark aufquellenden sich abblätternden und in demselben sich vertheilenden Zellwandschichten. In den Zellen rundliche oder ellipsoidische Stärkekörnchen mit deutlicher Centralhöhle. Einzelne Gewebsparthieb.

Der Blätter-Traganth zeigt deutliche Zellwände, doch undeutliche Verdickungsschichten. Sehr zahlreiche, zu 2 bis 4 componirte Stärkekörnchen.

Der Faden-Traganth besitzt keine oder nur undeutliche Zellwände, dagegen zahlreiche einfache, sehr kleine Stärkekörnchen, häufig zu grösseren Gruppen zusammengeflossen und in Wasser aufqnellend.

Der türkische Traganth bietet in dieser Beziehung mehrere Arten dar:

a) Ein kleiner Theil zeigt die Beschaffenheit des syrischen Traganths.

b) Der grösste Theil aus Holzgewebselementen bestehend, nämlich aus zum Theil Stärke führenden Holzfasern, weiter getüpfelten Gefässen, ganzen Markstrahlen, ausserdem vereinzelte, ellipsoidische oder eiförmige stark aufquellende Zellen enthaltend. Verschiedene Formen der Spiroiden, Markstrahlen etc. deuten auf mehr als eine Mutterpflanze.

c) Grosse rundliche und schlauchförmige Zellen von weisser Farbe, in Wasser stark aufquellend, ohne Schichtung und ohne Stärkekörnchen mit Inhalt, durch Chlorzinkjod sich nicht bläuend.

d) Grosse, länglich abgerundete Massen mit einem undeutlichen Zellengefüge, beim Druck zerspringend, zum Theil in Wasser sich vertheilend; einzelne mit einer sternförmigen Spalte versehene, grosse, rnnde Stärkekörner, vereinzelte, gelbe Bastzellen und Elemente des Holzes und der Rinde. Zumeist unorganische Theile enthaltend; die leichteren Stücke aus kleinen in Alkohol löslichen, durch Jodlösung sich gelb färbenden Bläschen und Körnchen bestehend. Verbrennt mit russender Flamme unter Entwickelnng eines Geruchs nach Weihrauch. Ist also kein Traganth.

Mimoseae. Dryadeae. Rosaceae.

B. Pharmaknognosie des Thierreichs.

Classis: Mammalia. Ordo: Bisulca. Classis: Phytozoa. Ordo: Deodrosoa.

C. Pharmakognosie des Mineralreichs.

Petroleum. Um sich von der Aechtheit des wahren Steinöls, welches aus dem südlichen Europa und dem westlichen Afrika kommt, zu überzeugen, da demselben seit mehreren Jahren sehr häufig ein Fabrikat aus dem nordamerikanischen Erdöle beigemischt ja auch selbst substituirt wird, giebt Hager die folgende Prüfungsweise an.

Man bringt das zu prüfende Steiuöl und concentrirte Schwefelsäure von 1,842 bis 1,843 spec. Gew. zu gleichen Volumen in einer Proberöhre zusammen und sucht sie durch Hin- und Herschwenken mit einander zu vereinigen. Ist das Oel nun wahres Petroleum, so erfolgt dabei nicht die geringste Entwickelung von Wärme und scheidet sich das Oel dann in der Ruhe meist rasch von der braun oder schwarz gewordenen Schwefelsäure wieder ab. Durchschüttelt man sie dann noch einmal wieder mit einander und fügt nun ein den beiden Flüssigkeiten gleiches Volum Wasser zu, so entstehen nach dem Durchmischen sehr bald 2 Schichten, wovon die untere wässerige mehr oder weniger gefärbt ist, während das oben aufschwimmende Oel völlig klar erscheint und die Farbe beibehalten hat, welche es vorher hatte, also auch farblos ist, wenn es rectificirtes Oel war.

Alle aus dem amerikanischen Erdöle dargestellten und entweder beigemischten oder dafür substituirten Kohlenwasserstoffe rufen mit der Schwefelsäure andere Erscheinungen hervor. Sie erwärmen oder erhitzen sich entweder mit derselben beim Vermischen damit, oder es scheidet sich das Oel nach dem 5 Minuten langen Schütteln damit nur langsam wieder ab, oder es hat nach dem Zusatz von Wasser beim Abscheiden eine graue, rothe, violette, braune oder schwarze Farbe, während die untere Flüssigkeit weniger gefärbt erscheint, was gerade charakteristisch ist. Einige reine Benzole oder Benzine machen davon jedoch eine Ausnahme.

Eine Erhitzung des Steinöls bei dem Mischen mit concentrirter Schwefelsäure ist demnach ein Beweis der Beimischung oder Substitution mit anderen Kohlenwasserstoffen.

D. Pharmakognostische Miscellen.

II. Pharmacie.

A. Apparate und Geräthschaften. B. Pharmacie der unorganischen Körper.

1) Elektronegative Grundstoffe uud deren Verbindungen unter sich.

Sulphur s. Sulfur.

Nitrogenium. Stickstoff. *Acidum nitricum.* Als eine der empfindlichsten Reactionen auf Salpetersäure empfiehlt Sprengel die Pheuylschwefelsäure = $C^{12}H^5OSO^3 + HOSO^3$ zur Erkennung derselben natürlich gegenseitig anzuwenden, indem beide Körper durch ihre wechselseitige Einwirkung eine so intensiv bräunlichrothe Färbung hervorrufen, dass man durch dieselbe die Salpetersäure mit Phenylschwefelsäure und wiederum diese mit der Salpetersäure selbst in den geringsten Mengen erkennen kann, wo andere bekannte Proben im Stiche lassen. Zu diesem Endzwecke löst man 1 Th. Phenol (Carbolsäure) in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung ist nun das Reageus, womit die Salpetersäure auch in ihren Salzen sogleich erkannt wird, weil die überschüssige Schwefelsäure in dem Reagens sie daraus frei macht. Für die Probe

muss die Substanz fest und etwa + 100° warm sein; Lösungen sind also dahin zu verdunsten. Lässt man dann auf die erwärmte Substanz 1 oder 2 Tropfen Phenylschwefelsäure fallen, so erfolgt die erwähnte Färbung. Diese Probe ist namentlich wichtig, wenn man in dem Rückstande verdunsteter Mineralwässer die darin nur spurweise vorkommende Salpetersäure suchen will. Beim Vorhandensein organischer und durch die Schwefelsäure verkohlbarer Jodüre und Bromüre muss man der durch Phenylschwefelsäure gefärbten Masse etwas Ammoniak zusetzen, welches die frei gemachten Salzbildner farblos auflöst und nitrophenylsaures Ammoniak bildet, dessen charakteristisch gelbe Farbe nach dem Absetzen der Kohle in seiner Lösung nicht zu verkennen ist, wiewohl die Flüssigkeit auch eine smaragd-grüne Farbe angenommen haben kann. Auf diese Weise konnte Sprengel in dem Rückstande eines Tropfens Wasser, der nicht mehr als 0,0004 von 1 Milligrm. Salpetersäure enthielt, die Färbung noch deutlich beobachten.

Acidum hyponitricum. Die Untersalpetersäure = NO^4 kann, wie Weber gezeigt hat, eine bestimmte Verbindung mit Schwefelsäure bilden, welche nach der Formel NO^4,SO^3 zusammengesetzt ist und gebildet wird, wenn man die dampfförmige NO^4, die sich beim Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd entwickelt, so langsam auf wasserfreie Schwefelsäure wirken lässt, dass eine Erhitzung vermieden wird und damit die Schwefelsäure Untersalpetersäure = $NO^4,2SO^3$ hervorbringt, welche vielleicht auch eine Mischung von $NO^2,2SO^3$ und $NO^5,2SO^3$ sein kann. Diese Verbindung ist eine feste weisse Krystallmasse, welche leicht zerfliesst, leicht schmilzt und beim stärkern Erhitzen allmälig Sauerstoff abgiebt, bis sie in schwefelsaure Salpetrigsäure = $NO^3,2SO^3$ übergeht.

Diese Verbindung ist in der Wärme ein gelbes Liquidum, was beim Erkalten zu einer harten weissen Krystallmasse erstarrt, die in der Luft leicht zerfliesst und sich in Wasser sogleich mit Entwickelung von Stickoxydgas auflöst, worauf die Flüssigkeit sowohl Schwefelsäure als auch Salpetersäure enthält.

Gleich wie die salpetrige Säure, vereinigt sich auch die Chlorsalpetrige Säure = $NClO^2$ mit wasserfreier Schwefelsäure zu einer der Formel $NClO^2 + 2SO^3$ entsprechenden Verbindung, welche eine weisse feste, blättrig krystallinische Masse bildet, die ohne Zersetzung schmilzt, aber in stärkerer Hitze gelb und später zersetzt wird. An der Luft wird sie feucht und beim Vermischen mit Wasser unter heftigem Zischen zersetzt in Schwefelsäure, Salzsäure, Stickoxydgas etc.

Nach Weber kann sich auch die chlorsalpetrige Säure mit flüchtigen Chlormetallen vereinigen, z. B. mit Antimonchlorid zu $SbCl^5 + NClO^2$, mit Zinnchlorid zu $SnCl^2 + NClO^2$ etc.

Phosphor. Arsenicum. Stibium. Chlorum.

Carbonicum. Kohlenstoff. *Aqua Laurocerasi.* Bezüglich der Ueberzeugung, welche man erlangt zu haben scheint, dass dieses Wasser sowohl unter allen Umständen zu wenig Blausäure enthalte und in diesem Gehalte höchst veränderlich sei, als auch weil die zu seiner Bereitung nöthigen frischen Blätter nicht immer und nicht allerwärts zu bekommen sind, hat man angefangen, das Kirschlorbeerwasser aus den neueren Pharmakopöen zu verbannen. Diese letztere Veranlassung zum Verbannen ist ebenso begründet als wohl niemals beseitigungsfähig und neue praktische Erfahrungen von Flückiger und von Vock weisen zwar aus, dass das Wasser, wenn man davon aus den Blättern eine denselben gleiche Menge

abdestillirt, sehr und dem Bittermandelwasser nahezu gleich reich an Blausäure sein, aber auch im Gehalt an derselben sehr variiren kann, selbst wenn die Blätter an einerlei Ort gewachsen, aber zu ungleicher Zeit dazu eingesammelt worden sind.

Die von Beiden angewandten Blätter waren von Ralligen am Thuner See bezogen und das Wasser daraus sorgfältig bereitet worden, zu 1 Pfd. aus jedem Pfund Blätter, nnd Flückiger hat seit 10 Jahren gefunden, dass dasselbe 0,08 bis 0,2 und im Durchschnitt 0,12 Proc. Blausäure enthalten kann. Es ist nicht bloss der Standort, sondern auch der alljährliche klimatische Wechsel, welcher die Erzeugung von Blausäure etc. in dem Kirschlorbeerwasser bedingt.

Vock destillirte 120 Pfd. aus derselben Quelle Mitte Juli 1864 bezogene frische schöne Blätter in 4 Fractionen zu 30 Pfd., er bekam also 4mal 30 Pfd. Wasser, worin er der Reihe nach 0,149, 0,151. 0,150, 0,149 Proc. Blausäure fand, wonach man als Mittelzahl 0,15 Proc. und nach den Vorschriften, welche 3 Pfd. Wasser von 2 Pfd. Blättern abzudestilliren fordern, 0,1 Proc. annehmen kann.

Weichen davon nun auch schon die Resultate von Flückiger mehr oder weniger ab, so ist dies noch ungleich mehr der Fall mit denen, welche Adrian aus Nizza und Caen bekam. Der Gehalt kann also wohl dem des Bittermandelwassers sehr nahe kommen, aber man hat ihn nicht ih der Gewalt.

Aus Blättern, welche 5 Wochen später, in der zweiten Hälfte vom August ebenfalls aus Ralligen bezogen waren, bekam Vock ein Wasser, welches selbst 0,172 Proc., mithin reichlich so viel wie Bittermandelwasser, Blausäure enthielt.

2) Elektropositive Grundstoffe (Metalle) und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Natrium. Natrium. *Natron causticum.* Indem das Natronhydrat = NaO, HO eine immer ausgedehntere technische Anwendung findet und dazu im Grossen fabrikmässig dargestellt wird, fangen auch Verfälschungen damit an aufzutauchen, und so theilt Reichardt die Analyse eines solchen Fabrikats mit, welches in Jena das Pfund für 3 Ngr. verkauft wurde, äusserlich schön weiss nnd auf dem Bruch glänzend und krystallinisch war, aber bei der Analyse nach Procenten

Natronhydrat (NaO, HO)	53,330
Chlornatrium..........	33,280
Wasser................	10.500
In Wasser unlösl. Theile	1 235

herausstellt, also etwa $^1/_3$ Kochsalz und $10^1/_2$ Proc. Wasser enthielt.

Referent bemerkt hierzu, dass bei Anwendung in der pharmaceutischen Praxis, ein solches Product jedesmal zu prüfen sei.

Ammonium. Baryum.

Calcium. Chloretum calcicum. Bei Aufführung des Mann'schen Verfahrens (*Pharm. Ztschr. für Russland. II. 464*), um weisses, reines und eisenfreies Chlorcalcium darzustellen, bemerkt Wiggers, dass man noch einfacher und billiger dasselbe erhalten könne, wenn man die gesättigte Lösung von Kreide in Salzsäure mit etwas Kalkhydrat vermischt, einige Tage nnter öfterem Durchschütteln maceriren lässt, erhitzt, filtrirt, den freien Kalk mit Salzsäure sättigt und verdunstet.

Calcaria hyposulphurosa = $CaO, S^2O^2 + 6HO$. Die unterschwefligsaure Kalkerde scheint sich nach den von Dr. Polli bei Lungenkrankheiten gemachten Anwendungen den officinellen Präpara-

ten anschliessen zu wollen, und legt daher Hager sowohl die schon länger bekannte Bereitungsweise von Herscher als auch eine neue Darstellungsart von ihm vor (*Pharm. Centralh. V. 25.*)

Die ältere Bereitung besteht darin, dass man 5 Th. gut gebrannten Kalk mit 60 Th. Wasser löscht, dann 10 Th. Schwefelblumen zusetzt, bis zur Lösung des Schwefels kocht und dann in die Flüssigkeit schwefligsaures Gas leitet, bis sie farblos und neutral geworden ist. Die Flüssigkeit wird nun filtrirt und zum Krystallisiren verdunstet.

Die neue Bereitung besteht darin, dass man eine warme Lösung von 22 Th. krystallisirten Chlorcalcium = $CaCl + 6HO$ Wasser mit einer warmen Lösung von 25 Th. krystallisirten unterschwefligsauren Natron in 30 Th. Wasser vermischt, die Mischung bis auf 38 Th. verdunstet, die Flüssigkeit von dem dabei abgeschiedenen Kochsalz noch warm abgiesst und krystallisiren lässt. Durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge wird dann noch mehr von dem Salz erhalten. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisirenlassen wird zuletzt das erhaltene Salz von anhängendem Kochsalze befreit.

In beiden Fällen darf bei dem Verdunsten die Temperatur niemals über $+ 60^0$ steigen, weil sonst unterschwefligsaure Kalkerde in Schwefel und schwefelsauren Kalk zerfällt.

Das Salz bildet grosse, klare, sechsseitige Säulen, die in einer Temperatur von $+ 40^0$ verwittern, und sich in ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser lösen.

Ferrum. Eisen.

Tinctura Ferri acetici Rademacheri. Hager sowohl als Schenk haben übereinstimmend gefunden, dass die nach Schacht's Vorschrift hergestellte Tinctur den Uebelstand besitzt, dass sie basisch essigsaures Eisenoxyd enthält, dass sie in Folge dessen beim Aufbewahren trübe wird und einen Bodensatz ausscheidet, von dem sie schwer abfiltrirbar ist, und haben beide daher gesucht, die Vorschrift dahin zu verbessern, dass eine Tinctur erhalten werde, welche diesen Uebelstand nicht besitzt.

Hager fordert, dass man 4 Th. von dem nach der Preuss. Pharmakopöe officinellen *Liquor Ferri acetici* mit 7 Th. Wasser vermischt, die Mischung in einen offenen Kolben im vollheissen Wasserbade 4 bis 5 Stunden lang erhitzt, dann mit 10 Th. reinem Wasser und 10 Th. höchstrectificirtem Weingeist vermischt, die Mischung 8 Tage lang unter öfterem Durchschütteln an einen $+ 30^0$ bis 40^0 warmen ganz dunkeln Ort stellt und nun auf die Weise durch ein befeuchtetes Filtrum filtrirt, dass man das Abgesetzte zuletzt auf dasselbe bringt. Die filtrirte Tinctur muss 30 Th. betragen und an einem schattigen und kalten Orte aufbewahrt werden.

Schenk dagegen hat folgende Vorschrift als zweckmässig erkannt.

I.

Rec. Ferri sulphuric. cryst. Unc. 4.
Aq. destillat. Unc. 2.
Acid. sulphur. rect. Dr. 6.
In patinam porcellaneam immissis et calefactis sensim instilla
Acid. nitrici pur. usque ad Dr. 9.
Oxydatione ferri oxydulati, calore adhibito, peracta ad spissitudinem extracti evapora. Massa dein diluatur addendo:
Aq. destillat. Unc. 30.

II.

Rec. Acidi acetic. dilut., quod in centenis part. 29 partes
Acid. acetici monohydrati continet, Unc. 9.
Calcariae ust. pur. Dr. $10^1/_2$
antea exstinctas
Aq. destillat. Unc. 10.
Liquor filtretur.

III.

Rec. Liquores (I. u. II.) singuli obtenti et commixti diluantur
Spir. Vini rectificatiss. Unc. 36.
Aq. destillat. q. s.
ut pondus mixtionis exaequet Unc. 108.
Tum filtra et liquore admisce
Glycerini puri Unc. 6.
Sit liquor limpidus e rufo fuscus pond. spec. 0,990—995.
Continent ferri oxydat. part. 1. vel ferri metallici 0,67 in 100 partibus.

Wiggers schliesst hieran die Bemerkung: Sollte es aber nicht am einfachsten sein, dazu den officinellen *Liquor Ferri acetici* mit so viel *Acetum concentratum* zu vermischen, dass er gerade kein basisches Salz mehr abscheiden kann, und dann mit Alkohol und Wasser bis zur gehörigen Stärke und Eisengehalt zu verdünnen?

Der Zusatz von Glycerin scheint bedenklich, weil er auf Eisenoxyd reducirend wirken kann.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia lactica. Bei den Versuchen, welche Frederking zur Ermittelung eines praktischen Verfahrens zur Darstellung der neuerdings in der Kinderpraxis in Gebrauch gezogenen milchsauren Talkerde anstellte, hat derselbe gefunden, dass die milchsaure Talkerde sich leicht direct durch doppelte Zersetzung von milchsaurem Zinkoxyd und kohlensaurer Talkerde herstellen lässt, wenn man dieselben mit Wasser digerirt, das entstandene kohlensaure Zinkoxyd abfiltrirt und die Flüssigkeit zum Krystallisiren verdunsten lässt. Die wechselseitige Zersetzung geht zwar ziemlich rasch von statten, aber jedenfalls muss die erhaltene milchsaure Talkerde doch auf einen Gehalt an Zinkoxyd dadurch geprüft werden, dass man die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak in Ueberschuss versetzt, die dadurch gefällte Talkerde abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vermischt, das daraus dann Schwefelzink niederschlägt.

Auch ist nach Wiggers wohl zu beachten, dass das von der milchsauren Talkerde abfiltrirte kohlensaure Zinkoxyd einen etwaigen Ueberschuss von kohlensaurer Talkerde beigemengt enthält, für den Fall, dass man es noch anderweitig verwerthen wollte.

Frederking glaubt ferner, dass man die milchsaure Magnesia auch direct werde darstellen können, wenn man bei der Milchsäure-Gährung kohlensaure Talkerde, anstatt kohlensaurer Kalkerde, zusetzen und das aus der von der gegohrenen Mischung abfiltrirten Flüssigkeit durch Verdunsten erhaltene Salz durch Umkrystallisirungen reinigen würde.

Versuche müssen nun lehren, ob dieser Vorschlag sich praktisch wird ausführen lassen.

Cuprum. Kupfer. *Cuprum metallicum.* Zur Prüfung des Kupfers auf Arsenik empfiehlt Odling das folgende Verfahren:

Einige Grane des fein zerschnittenen Metallblechs werden in einer Retorte mit arsenfreier Salzsäure und so viel arsenfreiem Eisenchlorid übergossen, dass doppelt so viel Eisen als Kupfer vorhanden ist, und dann bis zur Trockne destillirt. In die Vorlage hat man ein wenig Wasser gegossen, von dem die übergehende Salzsäure nebst Arsenikchlorür, wenn das Kupfer arsenikhaltig war, aufgenommen wird und diese Flüssigkeit prüft man dann mit Schwefelwasserstoff auf Arsenik.

Manganum. Zincum. Cadmium. Bismuthum. Argentum.

Hydrargyrum. Quecksilber. *Unguentum Hydrargyri cinereum.* Verrier (*Journ. de Pharm. et de Ch. XLV. 408*) schlägt vor, diese Salbe mit der salbenartigen Masse, anstatt mit Fett, zu bereiten, welche aus 1 Th. Stärke und 15 Th. Glycerin auf die bekannte Weise erhalten wird. Die Verreibung des Quecksilbers geschieht zunächst mit $1/3$ jener Masse etwa $1/4$ Stunde lang, darauf mit dem zweiten hinzugefügten $1/3$ wieder $1/2$ Stunde lang und mit dem letzten $1/3$ noch so lange, bis in 2 Stunden die Salbe völlig fertig ist, welche viel haltbarer sein soll, als die mit Fett. (Die Glycerinsalben dringen aber schwieriger in die Haut ein und dürfen nur nach ärztlichem Gutheissen eingeführt werden. B.)

Aethiops Malouini ist nach Hager's Pharmac. Centralh. V. 36, eine Mischung von 1 Th. getödteten Quecksilber mit 2 Th. *Antimonium crudum*, also von dem „*Aethiops antimonialis*“ dadurch verschieden, dass es nicht, wie dieser, Schwefelquecksilber, sondern getödtetes metallisches Quecksilber enthält, obgleich unter Umständen das letztere dem *Antimonium crudum* auch etwas Schwefel entziehen und damit Schwefelquecksilber bilden kann.

C. Pharmacie organischer Körper.

1. Pflanzensäuren.

Acetum crudum. Die wohl schon allgemein bekannte Prüfung des rohen Essigs auf eine Verfälschung durch Schwefelsäure, in Folge welcher man ihn zur Hälfte verdunstet, mit der 5fachen Volummenge 95 Proc. haltigen Alkohols vermischt, die dadurch ausgefällten schwefelsauren Salze abfiltrit und zur Erkennung der in der Mischung aufgelöst gebliebenen freien Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt versetzt, ist von Girard (*Schweiz. Wochenschr. für Pharm. 1864. 155*) auf ihre Brauchbarkeit geprüft und dabei nur anwendbar gefunden, wenn die zugesetzte Schwefelsäure sehr bedeutend ist, aber nicht, wenn diese darin wenig beträgt.

Will man also auf diese Weise die etwa zugesetzte Schwefelsäure sicher nachweisen, so muss man den Essig, namentlich zuletzt, vorsichtig auf einem Wasserbade bis zur Trockne verdunsten, den trockenen Rückstand mit absolutem Alkohol ausziehen und in dem filtrirten Auszuge die Schwefelsäure mit Barytsalz suchen.

Man kann aber auch nach H. Rose den Essig mit kohlensaurem Baryt, der in Wasser zu einer Milch angerührt worden, eine Zeit lang schütteln, den Ueberschuss wieder abfiltriren und nach dem Auswaschen durch Auflösen in Salzsäure darin schwefelsauren Baryt suchen, welcher dann die freie Schwefelsäure enthält, welche vorhanden war, weil unter diesen Umständen der kohlensaure Baryt aus den gewöhnlich vorhandenen schwefelsauren Salzen die Schwefelsäure nicht wegnimmt.

Acidum uricum = $C^{10}H^4N^4O^6$. Nach vollendeter Untersuchung der Verbindung der Harnsäure mit Chinin hat Drigin (*Pharm. Ztschr. für Russl. III.*) auch die Gewinnung der Harnsäure und

ihre Fähigkeit studirt, mit Aethyl oder Aethyloxyd ätherartige Körper oder, wie er sie nennt, „Paarungen der Harnsäure mit Weingeist" hervorzuhringen.

Da nun die Harnsänre eine pharmaceutisehe Bedeutung zu erlangen scheint, so theilt Wiggers die Gewinnungsweise derselben hier speciell daraus mit. Auf die dargestellten ätherartigen Körper als his auf Weiteres ansschliesslieh noeh der Chemie angehörig weiset derselbe nur im Allgemeinen hin.

Die Excremente von Schlangen sind zwar das heste Material zur Darstellung der Harnsäure, aber hei der Seltenheit dieses Materials ist ihre Ausseheidung aus Guano und Vogelmist geboten, und Drigin zeigt nun, dass der getrocknete Mist von Hühnern im Sommer 6—8 uud im Winter 10—12 Proc. Harnsäure enthält, nnd dass man dieselhe daraus reiehlicher und ehen so leicht, als aus Guano, auf folgende Weise rein gewinnen kann.

Man zieht den Mist 3 Mal nach einander mit verdünnter Kalilauge macerirend aus und fällt die filtrirten und vermischten Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Harnsäure wird ausgewaschen und in ungefähr 2 gleiche Theile getheilt, wovon man den einen in warmer verdünnter Kalilauge anflöst und den anderen mit Wasser zu einen dünneu Brei anrührt. Werden dann beide Theile unter Koehen und Umrühren zusammengebracht, so entsteht saures harnsaures Kali, welches sich abscheidet, dann abfiltrirt und ausgewasehen wird. Dieses unlösliche Kalisalz löst man nun in Kalilauge wieder anf, fällt aus der Lösung die Harnsäure mit Salzsäure aus und troeknet sie nach dem Auswaschen bei + 100°. Zur Entfernung der letzten Reste von den fremden färbenden Stoffen daraus, übergiesst man die zerriehene Sänre mit Salzsäure von 1,1—1,12 spec. Gew., kocht sie damit etwas unter Umrühren, giesst die Salzsäure wieder ab, wiederholt das Koehen mit neuer Salzsäure noch einmal, wenn sie noch nicht ganz farblos war, wäscht aus und troeknet. Auf diese Weise erhielt Drigin die Harusäure rein und weiss uud die Kosten beliefen sich auf 3 Rnbel fürs Pfund.

2. Organische Basen.

Diagnose organischer Basen. Die Ursache, warum es noch in der neueren Zeit hat vorkommen können, dass man Huanokin nnd β-Cinchonin als von dem natürlichen Cinchonin verschiedene Basen hat aufstellen können, sucht Delffs in dem Umstande, dass die Reagentienlehre für organisehe Körper weit hinter der für unorganische Körper zurückgeblieben sei und dass man sich auch jetzt noch wenig darum hemühe, diese Lücke, welche vor allem die Chinabasen hetreffe, auszufüllen. Unter diesen Umständen sucht er die Chemiker auf das Kaliumplatincyanür zu leuken, welches aher zur Erkennung und Unterscheidung sowohl der Chinabasen als auch der übrigen organischen Basen geeignet sei und dabei den doppelten Vortheil darbiete, einerseits dass dasselbe nur einige Basen aus ihren aufgelösten Verbindungen mit Säuren fälle, und andererseits dass die gefällten neuen Verbindungen in heissem Wasser aufgelöst und daraus beim Erkalten in charakteristischen, namentlich mikroskopisch erkennbaren Formen wieder ausgeschieden erhalten werden können. Nicht fällbar sind Chinin und Cinchonidin, aber fällbar das Cinchonin und Chinidin und Delffs hat die drei folgenden gefällten nnd krystallisirten Doppelverbindungen bereits schon etwas genauer charakterisirt: die Cinchonin-Verbindung ist $= C^{40}H^{44}N^2O^2 + HCy + PtCy + 3HO$ und schmilzt beim vor-

sichtigen Erhitzen zu einem violetten Liquidum, was sich in höherer Temperatur schwärzt.

Die Chinidin-Verbindung gleicht im Ansehen dem Gentisin, ist aber blasser gefärbt. Die Brucin-Verbindung bildet sechsseitige und wahrscheinlich dem rhombischen System angehörige Tafeln.

Delffs behält die weitere Erforschung dieser und der Verbindungen anderer Basen weiteren Mittheilungen sich vor.

3. Eigenthümliche neutrale organische Körper. 4. Alkohole.

A. Dreiatomige Alkohole.

Glycerinum. Das unangenehme Prickeln, welches das Glycerin bei der äusserlichen Anwendung hervorruft, rührt nach Jesse von einem fremden Körper her, der noch nicht bekannt ist, der aber nach ihm daraus entfernt wird, wenn man das Glycerin mit Barytwasser vermischt, den dadurch entstandenen Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, filtrirt und wieder verdunstet.

Oleum Jecoris Aselli. Ueber den Ursprung, die Gewinnung und Beschaffenheit des Leberthrans, wie derselbe in dem russischen Gouvernement Archangel gewonnen wird, giebt Dragendorff (*Pharm. Ztschr. für Russl. III. 249*) sehr wichtige Nachrichten, indem diese Sorte dem Berger Leberthran gewiss vorgezogen zu werden verdiene, einerseits weil sie nur das ungemengte flüssige Fett aus der Leber von *Gadus Morrhua* betrifft, (also nicht, wie jener, aus den Lebern von *Gadus Callarius*, *G. Carbonarius*, *G. Molva* etc. durch einander gewonnen wird), und andrerseits, weil auf die Gewinnung mehr Sorgfalt verwandt wird, in Folge dessen er sich länger frisch erhält.

Nach dem Fange werden die Stockfische sofort aufgeschnitten, ausgeweidet, gewaschen und eingesalzen, die Lebern derselben aber besonders sogleich mit Wasser abgespült, abtropfen gelassen, zu Brei zerstampft oder zerhackt, dieser in gusseisernen Kesseln gelinde erhitzt und das dabei ausgeschiedene flüssige Fett daraus auf Segeltuch ohne alle Pressung in Ankerfässer abtropfen gelassen.

Der so zuerst erhaltene Leberthran ist hellgelb und bildet die auf den Bazars zum Verkauf ausgestellte Primasorte.

Durch nochmaliges Erhitzen der abgetropften Lebermasse und Auspressen in dem Segeltuch zwischen Holzplatten wird ein Leberthran gewonnen, der auf den Bazars als zweite Sorte ausgestellt vorkommt.

Diese zweite Sorte ist braungelb und besitzt den pikanten Geruch im höheren Grade. Zur Reinigung des rohen Thrans erster Sorte räth Dragendorff, denselben in cylindrischen Glasgefässen 3 bis 5 Tage lang der Sonne auszusetzen, dann vorsichtig vom schleimigen Bodensatz abzugiessen und noch durch grobes, aber staubfreies Pulver von frisch gebrannten Kohlen zu filtriren. So gereinigt soll er eine dem Mandelöl ähnliche hellgelbe Farbe haben, und sich in einem guten Keller jahrelang unverdorben erhalten.

Ob dieser archangelsche Thran auch in unsern Handel kommt, und ob er sich auch als Heilmittel so vorzüglich, wie er selbst ist, bewährt hat, ist noch nicht bekannt geworden.

Auch aus den Lebern einer anderen *Gadus*-Art fabriciren die Fischer noch einen Thran, den sie mit der obigen zweiten Sorte Leberthran vermischen und in grossen Ladungen ins Ausland verschiffen.

B. Einatomige Alkohole.

Spiritus Vini simplex. Wie leicht und vollständig der Spiritus aus Kartoffeln durch Rectificationen und vorzüglich durch Kohle von Fuselölen befreit werden kann, so ist dies doch nicht der Fall mit dem Runkelrübenspiritus, indem derselbe dabei Fermentole zurückhält, die dadurch daraus nicht abgeschieden werden können und die ihm einen eigenthümlichen Geruch verleihen. Hager hat (*Pharm. Centrh. V. 243*) in dem übermangansauren Kali ein Mittel entdeckt, durch welches man die Fermentole darin zerstören und dadurch dem Weingeiste einen reinen Alkoholgeruch geben kann.

Man lässt den Runkelrübenspiritus zuerst durch eine Schicht von zerfallenem Kalk filtriren, rectificirt ihn nun und setzt ihm dann so oft wiederholt eine Lösung von übermangansaurem Kali bis zur schwach rothen Färbung hinzu, als diese Färbung noch wieder verschwindet. Meist verschwindet die Farbe schon nach der 2ten Färbung nicht mehr, und gebrauchte dazu eine Probe, etwa $1/3$ Proc. krystallisirtes übermangansaures Kali. Der so behandelte Spiritus wird dann nach eintägiger Ruhe filtrirt, mit kohlensaurem Kalk durchgeschüttelt, durch Knochenkohle filtrirt und aus einem Dampfbade bei $+ 90^0$ rectificirt.

In ähnlicher Art empfiehlt Hager auch den durch Kalk filtrirten und dann rectificirten Kartoffelspiritus zu reinigen.

5. *Olea volatilia.* Flüchtige Oele.

A. Olea aetherea. Aetherische Oele.

Zur Abscheidung ätherischer Oele aus ihren Lösungen, vorzüglich den bei den Destillationen in so geringer Menge erhaltenen bedient sich der Seifen- und Parfümerien-Fabrikant Piver, wie Groves (*Pharm. Journ. and Transact. V.*) mittheilt, des Olivenöls, indem er das Wasser einige Male mit $1/8$ davon schüttelt und dann das ätherische Oel aus dem wieder abgeschiedenen Olivenöl mit Alkohol auszieht. Nach Groves zieht das Olivenöl jedes Mal nur wenig ätherisches Oel aus dem Wasser und ungleich vortheilhafter ist es, wenn man das Wasser, woraus das ätherische Oel ausgezogen werden soll, mit etwas Kalilauge versetzt und nun mit $1/3$ Olivenöl durchschüttelt: man erhält dann eine emulsionsartige Masse, die sich langsam scheidet, aber nachdem sie eine Zeit lang gestanden hat, augenblicklich, wenn man eine Säure zusetzt. Das Olivenöl sammelt sich sofort an der Oberfläche klar an und enthält alles in dem Wasser vorhanden gewesene ätherische Oel, so dass man es leicht von der Flüssigkeit abnehmen und mit Alkohol das letztere daraus ausziehen kann.

Aufbewahrung der ätherischen Oele. Frederking (*Pharm. Ztschr. für Russl. II. 251*) warnt, ätherische Oele überall nicht in Blechgefässen aufzubewahren und dieselben, wenn sie in Blechgefässen, weil Glasgefässe auf dem Transporte leicht verletzt werden, verschickt würden, sehr bald in Glasgefässe überzufüllen, weil sie in jenen Blechgefässen eisenhaltig und dadurch stark gefärbt würden, wie Frederking sowohl an *Oleum Calami* als auch an *Oleum Cerae empyreum* Gelegenheit wahrzunehmen hatte.

Prüfung der ätherischen Oele. Hager (*Pharm. Centrh. V. 72*) hat die bisher vorgeschlagenen Prüfungen der ätherischen Oele auf eine Verfälschung mit Alkohol einer Kritik unterzogen und, da er

sie entweder für ungenügend oder unsicher oder überhaupt unpraktisch erkannte, eine neue vorgeschlagen, welche diese Fehler nicht besitzt.

Hager bemerkt hierbei mit Recht, dass der Apotheker sich nicht allein dabei beruhigen dürfe, die Oele von anerkannt rechtlichen und gebildeten Händen bezogen zu haben, weil die Verfälschungen oft sehr versteckt seien, dass auch der erfahrenste Droguist betrogen werden könne. Hager's neue Prüfungsmethode durch Galläpfelgerbsäure ist folgende. Man bringt 5—10 Tropfen des Oels in eine Probirröhre, setzt dazu ein etwa erbsengrosses Stückchen trockene Gerbsäure, schüttelt gelinde, verschliesst und stellt es mehrere Stunden bei Seite. Das poröse Stückchen Gerbsäure schwimmt dann gewöhnlich an der Oberfläche des Oels mehrere Tage lang, wenn das Oel frei von Weingeist war, ist dieser aber darin vorhanden, so nimmt es diesen daraus auf und bildet nach 3—48 Stunden eine mehr oder weniger durchsichtige, klebrige oder schmierige, einem weichen Harz ähnlich aussehende Masse, die sich zu Boden senkt und darauf, wie auch an den Seiten fest ansetzt und sich durch Schütteln nicht leicht ablöst. Mit einer Stricknadel kann man dann erfahren, ob die Masse zähe und schmierig ist, und ist sie dieses, so lässt sich daraus um so sicherer auf einen Gehalt an Alkohol schliessen.

Enthält das Oel vielen Alkohol, so kann sich damit auch eine wirkliche Lösung der Gerbsäure bilden und abscheiden, und in diesem Falle vermehrt man den Zusatz von Gerbsäure, bis jene zähe Masse entstanden ist. Zur Probe versetzte Hager Bergamottöl mit 4 und mit 1 Proc. Alkohol, im ersteren Falle entstand die Masse schon nach 18 und im letzteren erst nach 48 Stunden.

Bei *Oleum Cassiae*, *Ol. Amygdalarum* und einigen Sorten Nelkenöl, welche einen starken Gehalt an einer Säure haben und schwerer als Wasser sind, ist die Prüfungsweise nicht anwendbar. Man kann jedoch diesen Uebelstand beseitigen, wenn man sie mit der doppelten Menge Terpenthinöl mischt und dann der Probe unterwirft, wiewohl sich die klebrige Masse erst nach etwa 2 Tagen bildet. Das säurehaltige Valerianaöl macht aber keine Ausnahme von den übrigen Oelen.

Zur Prüfung der ätherischen Oele auf in neuerer Zeit versuchte Verfälschung mit Chloroform giebt Hager das folgende eben so einfache, als sichere Verfahren an: Man bringt etwa 15 Tropfen des zu prüfenden Oeles in eine Proberöhre, setzt so viel Alkohol hinzu, bis sich das Oel löst, darauf 30—40 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, schiebt einige Zinkblechschnitzel hinzu, erwärmt gelinde, bis die Entwickelung von Wasserstoff eintritt, und wiederholt das gelinde Anwärmen so oft, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt. Nun verdünnt man die Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Wasser, filtrirt durch befeuchtetes Löschpapier, macht mit Salpetersäure sauer und versetzt mit salpetersaurem Silberoxyd, wodurch sich dann, wenn Chloroform in dem Oel vorhanden war, Chlorsilber niederschlägt. Nach dem erhaltenen Chlorsilber kann der Gehalt an Chloroform berechnet werden und in den Fällen, wo das Oel, wie das *Oleum Amygdalarum amararum aethereum* auch Blausäure enthält und das gefällte Chlorsilber auch Cyansilber beigemengt enthält, muss der Niederschlag mit Silbersalz noch feucht erst mit 40 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 20—25 Tropfen Wasser einige Secunden lang gekocht werden,

12*

um alles mitgefällte Cyansilber daraus aufzulösen, während das Chlorsilber sich dabei nicht auflöst.

In einem käuflichen Bittermandelöl hat Hager 20 Proc. Chloroform gefunden.

Oleum Amygdalarum amararum aethereum. Die Prüfung des Bittermandelöls auf eine Verfälschung mit Nitrobenzid geschieht nach Dragendorff (*Pharm. Ztg. für Russl. III. 233*) am besten auf folgende Weise:

Hat man ein mit 10—20 Proc. Nitrobenzid verfälschtes Bittermandelöl, und versetzt man davon 10—15 Tropfen mit 4—5 Tropfen Alkohol und legt ein Stückchen Natrium hinein, so umlagert sich dieses Stückchen, nicht wie beim reinen Bittermandelöl, mit weissen, sondern mit gelben bis braunen Flocken um so mehr, je grösser der Gehalt an Nitrobenzid ist. Diese Reaction ist schon augenblicklich erkennbar, wo das Natriumstück in die Flüssigkeit gelangt. Bei einer Verfälschung mit 30—50 Proc. Nitrobenzid wird die ganze Flüssigkeit dunkelbraun und dickflüssiger.

Diese Prüfung übertrifft für die Praxis die bekannte Ueberführung des Nitrobenzids in Anilin.

Dragendorff empfiehlt bei der Prüfung der ätherischen Oele nach seiner Methode mit Natrium, um eine zu heftige Reaction und Explosion zu vermeiden, nur allemal 10—15 Tropfen reines zu prüfendes Oel mit einem linsengrossen Stückchen Natrium zu versetzen etc. Nach einer Mittheilung des Dr. Herzog begegnete es demselben, dass bei der Prüfung des *Oleum Citri* auf diese Weise die Mischung explosionartig aus der Proberöhre umhergeschleudert wurde.

Oleum Neroli. Zur Erkennung des echten Pomeranzenblüthenöls hat Hager die folgende Eigenthümlichkeit desselben entdeckt: Man löst in einer Probirröhre 3 Tropfen des Oels in 40 bis 50 Tropfen Alkohol von 90 Proc. auf, fügt unter gelindem Schütteln etwa $1/3$ vom Volumen der Lösung concentrirte Schwefelsäure von 1,830 bis 1,836 hinzu und bewirkt die völlige Mischung durch gelindes Agitiren. Ist das Oel rein, so nimmt die Mischung eine mehr oder weniger röthlich dunkelbraune Farbe an, deren Ton um so lebhafter, je frischer das Oel ist. Alle andern Oele von Aurantiaceen, mit denen das Neroliöl verfälscht sein kann, geben bei jener Probe nur helle, theils ocherfarbene, röthliche und theils rothe Mischungen, und diese selbst bedeutend hellfarbiger, wenn das echte Neroliöl auch nur mit 20 Proc. davon verfälscht war. Vor der Prüfung muss das Oel auf Ricinusöl oder ein anderes fettes Oel untersucht werden, weil diese sonst durch die Schwefelsäure eine dunkle Farbe erzeugen.

Oleum Rosarum. Die Prüfung des Rosenöls nach Guibourt erkennt Hager in Rücksicht auf die Probe mit concentrirter Schwefelsäure und Jod zwar als empfehlenswerth, aber noch nicht hinreichend, wenn die Verfälschung nur eine geringere war, so wie auch nicht für gewisse Oele, wie z. B. das Geraniumöl, welches sich im Joddampfe erst nach $1/2$ Tage färbt und ein damit verfälschtes Rosenöl darin erst nach 8—10 Stunden schwarz wird. Will man das Rosenöl selbst auf die geringsten Verfälschungen prüfen, so reicht es dazu nach Hager hin, dass man einerseits die von Guibourt empfohlene Probe anstellt, und andererseits, wenn man daneben noch die von ihm aufgestellte Prüfung ausführt und zwar auf folgende Weise: Man vermischt durch gelindes Schütteln 5 Tropfen des zu prüfenden Rosenöls mit 20 Tropfen einer con-

centrirten Schwefelsänre. In allen Fällen entsteht sowohl bei dem echten als dem verfälschten Rosenöl unter freiwilliger Erhitzung eine dickflüssige, dunkelgelbbraune oder dunkelrothbraune Mischung, die man nach dem Erkalten mit 3 Drachmen absolutem Alkohol durchschüttelt; das echte Rosenöl gieht eine fast klare und nach dem Erkalten bis zum Sieden ganz klare, gelbhräunliche Lösung, die auch beim längeren Stehen klar bleibt. Enthält aber das Oel beigemischtes *Ol. Geranii, Ol. Palmae Rosarum, Ol. Pelargonii rosei* etc., so erfolgt nur eine trübe nnd anders gefärbte oder dunklere Lösung, in der sich ein Bodensatz bildet. Durch Erhitzen schmilzt der Bodensatz zusammen und aus der Quantität der sich absetzenden Substanz kann man auf die Menge des beigemischten Oels schliessen.

Die Prüfung beruht also auf der Löslichkeit der aus dem Rosenöle durch die Schwefelsäure entstehenden harzähnlichen Masse in absolutem Alkohol, während die dadurch aus andern Oelen erzeugte Masse nur theilweise darin löslich ist.

Oleum Sinapis aethereum. Ueher die Quantität von diesem Senföl, welche aus dem Senfsamen erhalten wird, giebt Lengerfeld (*Pharm. Ztschr. für Russl. III, 128*), der sich mit der Darstellnng desselben in Sarepta im Grossen beschäftigt, die Resnltate seiner Operationen an. Er schätzt die von ihm erhaltene Ausbente im Durchschnitt auf 4 Unzen von 100 Pfund. Andere aus Sareptaer Senffabriken bezogene Senfmehlportionen haben ihm auch andere Ausbeute gewährt: so erhielt er öfters aus 8 Centnern 6 Pfund und auch aus $9^3/_4$ Centnern $8^5/_6$ Pfund ätherisches Senföl.

Die Angaben von Cassebaum und Mohr, indem der Erstere aus 10 Pfd. Senfmehl 14, und der Letztere aus 15 Pfd. 10 Drachmen Oel erhalten haben will, zieht Lengerfeld in Zweifel, weil er als stärkste Ausheute aus 3200 Pfd. hesten Senfmehls nur $14^1/_2$ Pfund Senföl erzielt habe.

Zur Prüfung des Senföls auf Verfälschung mit Alkohol empfiehlt Hager die von Dragendorff angegebene Probe mit Natrinm ganz besonders.

Die Prüfung auf eine Verfälschung mit Terpenthinöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, Benzinen nnd andern billigen Oelen geschieht nach Hager einfach und summarisch mit reiner concentrirter Schwefelsäure, von der hei gewöhnlicher Temperatur 8—10 Theile einen Theil Senföl, wenn es rein ist, völlig klar und nur gelhlich gefärht auflösen, während die Lösung roth, hraunroth oder hraun gefärht erhalten wird, wenn das Senföl irgend eines der erwähnten Oele beigemischt enthält. Enthält das Oel wahres rectificirtes Petroleum, so löst sich dieses in der Schwefelsänre nicht auf, sondern dasselhe scheidet sich nach dem Schütteln in der Ruhe klar wieder ah. In diesem Falle müssen von dem Oele 15 bis 20 Tropfen mit 150 bis 200 Tropfen Schwefelsäure behandelt werden, um ein klar sichtbares Resultat zu erzielen, während man im ersten Falle nur 5 Tropfen des Oels mit 50 Tropfen von der reinen concentrirten Schwefelsänre zu mischen hraucht.

D. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

Aquae medicatae.

Chartae medicatae. Charta nitrata. Für die Bereitung dieses Palliativmittels, gegen Asthma in Gehrauch gekommenen Salpe-

terpapiers löst man 1 Tb. cblorfreien Salpeter in 6 Th. Wasser, tränkt mit der Lösung mitteldickes Fliesspapier und lässt dieses wieder trocknen. Für die Anwendung legt man ein Stück davon, welches die Grösse eines halben Octavblattes hat, auf einen Teller, zündet dasselbe an einer Ecke an und lässt dann den hei dem dann verpuffenden Verhrennen des ganzen Stückes aufsteigenden Dampf von dem Patienten einathmen. Wenn der Anfall dann noch nicht nachlässt, wir derselbe Gebraucb nocb einmal wiederholt.

Spiritus abstracti. Spiritus Formicarum. Bei der Bereitung des Ameisenspiritus bleibt nach Peltz (*Pharm. Ztschr. für Russl., III. 190*) in der rückständigen Ameisenmasse noch so viel Ameisensäure zurück, dass es sich vielleicht der Mühe lohnt, sie daraus zu gewinnen. Derselhe hatte nämlich von 10 Pfd. frischen Ameisen nach Vorschrift den Ameisenspiritus abdestillirt und unterwarf dann den Rückstand einer Dampfdestillation in der Art, dass der Wasserdampf aus dem Rohre von unten durcb die Ameisen aufströmte. Erst als 52 Pfd. Destillat erhalten worden waren, hörte das Nachfolgende auf, sauer zu reagiren. Das Destillat wurde genau mit kohlensaurem Natron gesättigt und verdunstet, wohei es 6 Unzen trocknes ameisensaures Natron zurückliess, woraus mit 4½ Unzen Schwefelsäure und 3 Unzen Wasser 5 Unzen einer Ameisensäure ahdestillirt wurden, welche 1,08 spec. Gew. hatte und von der 100 Theile zur Neutralisirung 111 Theile kryst. kohlensaures Natron bedurften. (Ref. bemerkt hierbei: Ist jenes ameisensaure Natron rein gewesen, so würden die 6 Unzen ungefähr 3¼ Unzen wasserfreie Ameisensäure ausweisen, welche in dem Rückstande von 10 Pfund Ameisen geblieben und welcbe vielleicht mehr beträgt, als der davon abdestillirte Spiritus davon mit übergeführt hat und enthält.)

Peltz wünscbt und wohl mit Recht, dass Pbarmakopöen diese Nachweisung dahin berücksichtigen möchten, dass sie entweder die zurückbleibende Ameisensäure nach seiner Methode darzustellen und dann den vorher erhaltenen Spiritus zusetzen lassen, oder diesen Spiritus noch einmal üher eben so viel frische Ameisen zu destilliren fordern, um ein kräftiges Mittel berzustellen, was dessen verlorenen Ruf villeicht wiederherzustellen im Stande sei.

Trochisci. Trochisci Zingiberis. Vorzüglich gute Ingber-Plätzcben werden nach Björklund (*Pharmac. Zeitschr. für Russl. II. 167*) auf folgende Weise erhalten:

Rec. Saccbari albi part. 1000
Tragacanth. pulv. part. 10
Gummi arah. pulv. part. 10
Tinct. Zingiberis part. 150.
Aquae frigidae quantum sufficit, ut fiat massa, ex qua formentur Trochisci, qui siccati sint ponderis gran. 16.

Jede Pastille enthält das in Alkohol Auflösliche von ungefähr 1 Gran Ingberwurzel und sind den mit Pulver bereiteten Plätzchen ihres angenehmen Geschmacks und Ansehens wegen vorzuziehen. Durch grössere oder kleinere Mengen von der *Tinct. Zingiberis* kann man sie schärfer oder schwächer im Geschmack herstellen.

(Diese Masse wird sicb auch, ausgewalzt und in kleine Täfelcben geschnitten und getrocknet, sehr gut als sog. gebackener Ingber (*Zingiber factitium*) eignen. B.)

Die dazu nöthige *Tinct. Zingiberis* wird folgendermassen bereitet:

Rec. Rad. Zingiber. part. 2
Alcoholis (0,933 pond. spec.) part. 5.
Digere per dies 4 calore 30—50° in vase clauso saepius agitando, tum exprime et filtra.

E. Geheimmittel. — F. Miscellen.

1) Goldtinte wird sehr schön und dauerhaft erhalten, wenn man in Schuppen krystallisirtes Jodblei mit einer Lösung von Gummi in Wasser zusammenreibt. Soll sie etwas dunkler sein, so fügt man etwas Jod hinzu. Die Tinte muss beim jedesmaligen Gebrauch gut durchgeschüttelt werden. (*Pharm. Ztschr. für Russl. III. 161.*)

2) Eisenmennige ist nach Payen (*Deutsche Ind.-Ztg.*) ein Gemenge von 75 Proc. reinem Eisenoxyd und 25 Proc. Thon. Sie scheint zu Malerfarben mit Firniss sowohl wegen des Preises, als auch wegen Dauerhaftigkeit und Indifferenz gegen Metalle die Bleimennige sehr verdrängen zu wollen.

3) Schwarze Tinte auf weisse Oelfarbe wird (*N. Jahrb. für Pharm. XXII. 285*) erhalten, wenn man 8 Th. *Gummi arabicum* in 300 Th. Wasser löst und mit dieser Lösung eine sehr fein geriebene Mischung von 30 Th. Grünspan, 30 Th. Salmiak und 8 Th. Kienruss innig mischt. Man kann sich auch feingeriebener Tusche bedienen mit einer Mischung gleicher Theile Gummilösung und Glycerin bis zu einem zweckmässigen Liquidum vermengt.

4) Dr. Mampé's echte bittere Tropfen, welche in der Mark von Kaufleuten (1 Pfd. mit der Flasche 9 Sgr.) viel verkauft werden, sind nach Hager (*Pharm. Centralh. V. 371*) nach folgender Vorschrift bereitet:

Rec. Cass. Cinnamomi
Cort. Aurant. expulp.
Herbae Card. bened.
Rad. Galangae
„ Gentian. ana part. 2.
Pom. Aurant. immat. part. 4.
Caryophyll. part. 1.
Cont. et concisis. effundantur
Spir. Vini rectificatiss. part. 105
Aq. communis part. 55.
Macera per hebdomadem, tum exprime et filtra.

5) Heilmittel-Formen der Wiener Kliniken. (*Ztschr. des österreich. Apoth.-Ver. II. 37.*)

1. Tinctura ad Scabiem von Hebra.

Rec. Flor. Sulfur. Unc. 2
Cretae pulv. Unc. 4
Bitumin. Fagi Unc. 6
Sapon. virid. Libr. 1
Alcohol rectif. Libr. 1. Misce.

Diese Mischung reicht für 10 Männer aus.

2. Unguent. ad Scabiem von Hebra.

Rec. Sulfur venal. Unc. 6
Ol. Fagi empyr. Unc. 6
Cretae alb. Unc. 4
Sapon. virid. Libr. 1
Axung. Porci Libr. 1.

Diese Mischung wird bei Frauenzimmern angewandt.

3. Unguent. ad Scabiem Rochat.

Rec. Calomel Scrup. 1
Jodi puri Gran. 7
Axung. Porci Unc. $1/2$ — 2. M. D.

4. Unguent. Diachyli.

Rec. Empl. Lytharg. simpl. pars 1
Ol. lini rec. pars 1
M. leni igne.

5. Unguent. Walhofii.

Rec. Mercur. praec. rubr. Drchm. 1
Ungt. commun. Unc. 1. M.

6. Pilulae asiaticae.

Rec. Acid. arsenicosi Gr. 66
Piper niger Dr. 9
Gummi mimos. Dr. 2
Aq. communis
Gummi arab. ana q. s.
ut f. pilul. No. 800. Sign. 1 — 3 Pillen täglich.
(1 Pille enthält 0,0825 Gran Arsenik.)

7. Pilul. arsenicales (Hebra).

Rec. Acid. arsenicosi Gr. 1
Mucil. Gummi arab.
Aq. communis ana q. s.
u. f. Pilul. No. 12. Sign. Täglich 1 Stück.

8. Solutio Pearsonii (Aq. arsenic. Pearsonii).

Rec. Natri arsenici Gr. 4
Aq. destill. Unc. 4. M.

9. Solutio arsenic. Bietti.

Rec. Ammon. arsenici Gr. 4
Aq. destill. Unc. 4. M.

Der Reichhaltigkeit des Materials wegen sowohl, als auch wegen der Vortrefflichkeit der Zusammenstellung und der Kritik weise ich in allem Uebrigen auf das Werk selbst hin, und empfehle deshalb die Einführung desselben in die Lesezirkel des Vereins aufs Angelegentlichste.

II. Theil.

Bericht über die Leistungen in der Pharmakodynamik und Toxikologie; von Dr. Theodor Husemann in Göttingen.

Der Inhalt dieses Theiles hat nur für den Mediciner Bedeutung, weshalb ich auch nur denselben hier anzeigend berühre,

jedoch ein Referat Husemann's über zwei merkwürdige Fälle von langjährigem Verbrauche grosser Gaben von Morphium resp. Opium von J. Samter und Albin Eder daraus entnehmen will. J. Samter theilt einen Fall mit, einen an chronischer Magenkrankheit leidenden Maurer betreffend, der zur Stillung seiner Schmerzen täglich 3 — 4 Gran Morphium circa drei Jahre hindurch nahm und in einer genau controlirten Periode von 323 Tagen nicht weniger als 1323 Gran Morphium verzehrte, und A. Eder, einen Prediger betreffend, der wegen chronischen Gelenkrheumatismus 11 Jahre lang täglich Opiumpräparate nahm, anfangs kleine Dosen Opiumtinctur, 6 Tropfen, später 10, nach 14 Tagen 15 und nach einigen Monaten 20 Tropfen vor dem Schlafengehen, im Jahre darauf auch bei Tage und zwar dreimal täglich $\frac{1}{2}$ Drachme, in den folgenden Jahren bis auf 1 Unze täglich steigend; 3 Jahre vor seinem Tode Opium in Substanz, anfangs täglich 18, später 120 — 160 Gran pro die; $1\frac{1}{2}$ Jahre später Morphium und zwar von Anfang an je 7 Gran alle 9 Stunden, einige Monate darauf 27 Gran in 24 Stunden; erst jetzt traten Intoxicationserscheinungen auf, in Folge dessen man versuchte, die ungeheure Morphiumquantität heimlich zu mindern, aber Patient konnte es nicht aushalten und das auf Skoda's Rath genommene Colchicin war wirkungslos. Endlich versagte auch Morphium den Dienst und selbst 45 Gran in 24 Stunden schafften keine Ruhe, auch zuletzt Chinin konnte den endlichen Tod *ex marasmo* nicht hindern.

Diese Auszüge aus dem Jahresberichte beweisen aufs Neue seine Reichhaltigkeit.

Dr. L. F. Bley.

Handbuch der physiologischen Botanik, in Verbindung mit H. de Bary, Th. Irmish, N. Pringsheim und J. Sachs herausgegeben von W. Hofmeister. 4ter Band. Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen. Untersuchungen über die allgemeinen Lebensbedingungen und die Functionen ihrer Organe, von Professor Dr. Julius Sachs. Mit 30 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Leipzig, im Verlage von Wilhelm Engelmann. 1865.

In dem Vorworte sagt der in der wissenschaftlichen Welt rühmlichst bekannte Verfasser, als Autorität in diesem Zweige der Botanik, „dass diese Arbeit zeigen soll, in wie weit es den physiologischen Forschungen bisher gelungen ist, die allgemeinen Lebenserscheinungen der Pflanzen und ihrer Einzelorgane zu zerlegen und auf ihre Ursachen zurückzuführen". Zu diesem Zwecke musste zunächst die einschlägige Literatur so vollständig als möglich gesammelt werden; eine Arbeit, die den Verf. mehrere Jahre in Anspruch nahm, und wo die Originalabhandlungen nicht zu beschaffen waren, mussten die Angaben aus zweiter Hand genommen werden; in diesem Falle ist es mit Vorsicht geschehen und wurde in den Citaten angemerkt. Die Hauptsache war es nun, aus der gesammten Literatur das Wichtigste und Feststehende von dem Zweifelhaften und Unbedeutenden zu sondern, die Thatsachen zu

ordnen nnd die Ansichten zu prüfen. Dieser kritische Theil der Arbeit, dem der Verf. vorzngsweise Zeit und Mühe widmete, weil davon znnächst der wissenschaftliche Werth derselben abhing. Kritischen Erörterungen sind in der Darstellung nur da, wo es unumgänglich nothwendig schien, einige Zeilen gewidmet; meistens zog es der Verf. vor, das Resultat als solches hinzustellen und das etwa Zweifelhafte durch die Form des Ausdrucks zu deuten. Das so seinem Inhalte nach gesichtete Material ist nun in einer Form dargestellt, welche durch ihre Gliederung nicht nur eine leicht zu gewinnende Uebersicht gewährt, sondern auch die Hauptergebnisse der Forschung in möglichst scharfen Umrissen hervortreten lässt.

Der Verf. hat in dieser Experimental-Physiologie der Pflanzen die Eintheilung und Darstellungsweise der ihm bekannten Lehrbücher der Pflanzenphysiologie nicht benutzt, sondern die Anordnungen nach einem andern Plan gewählt, weil dieses ihm für den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft hinreichend gerechtfertigt erschien.

Nach unserm Dafürhalten kann die Auffassung dieses für die physiologische Botanik wichtigen Werkes nur in seinem ganzen Zusammenhange studirt werden, um einen richtigen Blick in diese lehrreiche Arbeit erhalten zu können. Deswegen erscheint es uns auch hinreichend, hier nur den reichen Inhalt übersichtlich folgen zu lassen.

I. Licht. Die Wirkung des Lichtes auf die Vegetation. a) Durchleuchtnng der Pflanzentheile. b) Einfluss des Lichtes auf die Entstehung und Zerstörung der Pflanzenstoffe. c) Wirkung des Lichts auf die Assimilation der chlorophyllhaltigen Zellen. d) Beziehung des Lichts zur Formbildung der Pflanzen. e) Wirkung des Lichts auf Gewebespannung.

II. Wärme. Die Wirkung der Wärme auf die Vegetation. a) Ursachen, welche die Temperatur im Innern der Pflanzentheile bestimmen. b) Untere nnd obere Temperaturgrenze der Vegetationsprocesse. c) Beschädigung der Pflanze dnrch Abkühlung unter die untere nnd Erwärmung über die obere Temperatnrgrenze. d) Verlauf der Vegetationsvorgänge bei verschiedenen Temperaturen der Grenzwerthe.

III. Elektricität. Wirkung der Elektricität auf die Pflanzen nnd die elektrometrischen Einrichtungen in denselben.

IV. Schwerkraft. Wirkung der Schwerkraft auf die Vegetation.

V. Nährstoffe. Die Nährstoffe der Pflanzen. a) Allgemeines. b) Elemente der verbrennlichen Substanz. c) Aschenbestandtheile.

VI. Aufnahme der Nährstoffe. Ueberführung des Wassers und der gelösten Stoffe aus der Umgebung in die Pflanze.

VII. Wasserströmung. Die Wasserströmung durch die Pflanze. a) Auftrieb des Wassers durch die Wurzel. b) Fortleitung des Wassers durch das Holz. c) Transpiration. d) das Zusammenwirken der Wurzelkraft, der Wasserleitung im Holze und der Transpiration.

VIII. Durchlüftung. Ueber die Bewegung der Gase in den Pflanzen.

IX. Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs. Die Athmung der Pflanzen, Wärmebildung und Phosphorescenz. a) Athmung. b) Wärmebildung. c) Phosphorescenz.

X. Stoffmetamorphose. Die genetischen (ursprünglichen) Beziehungen der Stoffe, aus welchen die organisirten Zellentheile sich aufbauen. a) Baustoffe der Protoplasma-Gebilde. b) Baustoffe der Zellenhaut.

XI. Stoffwanderung. Translocation der plastischen Stoffe in den Geweben.

XII. Molecularstructur. Ueber die Molecularstructur der organisirten Zellentheile. a) Stärkekörner. b) Zellstaub. c) Krystalloide. d) Protoplasma.

XIII. Gewebespannung. Bewegungen, welche auf der Spannung schwellender und passiv gedehnter Schichten eines Gewebes oder einer Zellenhaut beruhen. a) Grunderscheinungen. b) Mechanik der auf der Gewebespannung beruhenden Bewegungen.

Nach obiger Zusammenstellung belehrt uns diese Experimental-Physiologie der Pflanzen nicht allein über das schon Vorhandene in diesem Zweige der wissenschaftlichen Botanik, sondern der geistreiche Verfasser führt uns auch noch eine grosse Reihe von neuen Forschungen, Beobachtungen, Experimenten und gewonnene Resultate vor, welche eine unermüdliche Ausdauer und tief durchdachte Studien voraussetzen, und der Sachkenner wird nach obiger Uebersicht das Bedeutende der Arbeit ermessen können.

Was die sonstige artistische Ausstattung des Buches betrifft, so muss man der Verlagshandlung gegenüber gern gestehen, dass dieselbe in jeder Beziehung untadelhaft genannt werden kann.

Dr. M. J. Löhr.

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten, 1866. No. 1.

Artus, Prof. Dr. Wilib., Atlas aller in den neuesten Pharmakopöen Deutschlands aufgenommenen officinellen Gewächse. Mit 300 illum. Kupftaf. 16—20. Lief. hoch 4. (25 col. Kupftaf. u. Text S. 137—176.) Leipzig, Baensch's Verl. à $^1/_2$ ₰.

Arzneitaxe, königl. preuss., für 1866. gr. 8. (64 S.) Berlin 1866, Gärtner. baar n. $^1/_3$ ₰.

Barth, L., Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Innsbruck. I. Zur Geschichte des Tyrosins. Lex.-8. (5 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 2 *sgr.*

Bates, Henry Walt., der Naturforscher am Amazonenstrom. A. d. Engl. Mit 8 Kupf., zahlr. Holzschn. u. 1 Karte. gr. 8. (VIII u. 416 S.) Leipzig 1866, Dyk. n. $3^1/_2$ ₰.

Bauer, Prof. A., über einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C^nH^{2n-2}. Lex.-8. (5 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 2 *sgr.*

Beobachtungen, meteorologische, in 88 Stationen der Schweiz. Publicationen der schweizer Centralanstalt für Meteorologie. 2. Jahrg. 1865. 12 Hefte. gr. 4. (à ca. 50 S.) Zürich, Höhr in Commiss. n. n. $7^1/_2$ ₰.

Bericht, erster, der naturwissenschaftl. Gesellschaft zu Chemnitz, umfassend die Jahre 1859—64. gr. 8. (30 S.) Chemnitz, Focke. n. 4 *sgr.*

Bibliotheca historico-naturalis, physico-chemica et mathematica, herausg. v. Ernst A. Zuchold. 1865. 1. Heft. Januar — Juni. gr. 8. (72 S.) Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag. n. 8 *sgr.*

— medico-chirurgica, pharmaceuto-chemica et veterinaria. Herausg. v. Carl Joh. Fr. W. Ruprecht. 19. Jahrg. 1865. 1. Heft. Jan. bis Jun. gr. 8. (45 S.) Ebd. n. 4 *sgr.*

Bischof, Gust., Lehrbuch der chemischen u. physikalischen Geologie. 2. Aufl. 3. Bd. 1. Abth. gr. 8. (S. 1—480.) Bonn, Marcus. n. 2½ ₰. (I—III. 1. n. 12½ ₰.)

Boll, Dr. Ernst, Beiträge zur Geognosie Mecklenburgs, mit Berücksichtigung der Nachbarländer. 1. Abth. gr. 8. (190 S.) Neubrandenburg, Brünslow in Comm. n. 24 *sgr.*

Bronn, Prof. Dr. H. G., die Classen und Ordnungen des Thierreiches. Fortges. v. Prof. Dr. Wilh. Käferstein. 3. Bd. Weichthiere: Malacozoa. 40—41. Lief. Lex.-8. (S. 1297—1344 mit 6 Steintaf. u. 6 Bl. Erklärungen.) Leipzig, C. F. Winter. à n. ½ ₰. (I—III. 1. 28 ₰ 24 *sgr.*)

Deutschland's Flora oder Abbild. u. Beschreib. der daselbst wildwachs. Pflanzen. 7. Aufl. 16—20. Lief. hoch 4. (25 col. Kupftaf.) Leipzig, Baensch' Verl. à n. ⅓ ₰.

Ditscheiner, L., eine absolute Bestimmung der Wellenlängen der Frauenhoferschen Linie D. Lex.-8. (8 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 2 *sgr.*

Emsmann, Prof. Dr. Aug. Hugo, physikalisches Handwörterbuch. Mit Holzschn. 3—6. Lief. gr. 8. (1. Bd. S. 385—565 u. 2. Bd. 714 S.) Leipzig, O. Wigand. 3 ₰ 22 *sgr.* (compl. 5⅓ ₰.)

Fleisch, J., Was in der Luft vorgeht. Populäre Vorträge über Luftdruck, Luftschifffahrt u. Meteorologie. 8. (XII u. 260 S.) Berlin 1865, Springer's Verl. n. ⅔ ₰.

Flora von Deutschland. Herausg. von Dir. Prof. Dr. D. F. L. v. Schlechtendal, Prof. Dr. L. E. Langethal u. Dr. Ernst Schenk. XX. Bd. 7. u. 8. Lief. Mit 20 col. Kupftaf. 8. (40 S.) Jena, Mauke. à n. ⅓ ₰.

— dieselbe. 3. Aufl. XVIII. Bd. 9—16. Lief. u. XIX. Bd. 1. u. 2. Lief. Mit 80 col. Kupftaf. 8. (160 S.) Ebd. à n. ⅓ ₰.

— dieselbe. 4. Aufl. XIV. Bd. 1—10. Heft. Mit 80 col. Kupftaf. 8. (160 S.) Ebd. à n. ⅓ ₰.

Fresenius, Geh. Hofrath Prof. Dr. R., Analyse der Felsenquelle No. II. in Bad Ems. gr. 8. (15 S.) Wiesbaden 1866, Kreidel. n. 6 *sgr.*

Fritzsch, K., über die mit der Höhe zunehmende Temperatur der untersten Luftschichten. Lex.-8. (13 S.) Wien, Gerold's Sohn. 3 *sgr.*

Gmelin's, L., Handbuch der Chemie. (Fortsetzung.) Bearbeitet u. herausg. v. Lehr. Dr. Karl Kraut. 68. u. 69. Lief. gr. 8. (7. Bd. 2. Abth. S. 1541—1774.) Heidelberg, K. Winter. Subscr.-Preis à n. 16 *sgr.* (1—69. n. 38 ₰ 2 *sgr.*)

Hieraus ist abgedruckt:

— Handbuch der organ. Chemie. (Fortsetzung.) 46—47. Lief. gr. 8. (4. Bd. 2. Abth. S. 1541—1774.) Ebd. Subscr.-Pr. à n. 18 *sgr.*

— Handbuch der Chemie. Supplem.-Bd. Bearb. u. herausg. von Prof. Dr. Aug. Husemann und Lehr. Dr. Karl Kraut. 3—5. Lief. gr. 8. (S. 225—512.) Ebd. Subscr.-Preis à n. 16 *ngr.*

— Handbuch der organ. Chemie. Suppl.-Bd. 3—5. Lief. gr. 8. (S. 225—512. Ebd. à n. 16 *gr.*

Goullon, Geh. Med.-Rath Dr. H., Beschreibnng der in der homöopathischen Pharmakopöe anfgenommenen Pflanzen. 5—16. Lief. hoch 4. (60 col. Kpftf. u. Text S. 41—136.) Leipzig, Baensch' Verl. à 1/2 Thlr.

Grabowski, A. Graf, Apparat znr Darstellung des Phosphorsäureanhydrids. Mit 1 lith. Taf. Lex.-Taf. (2 S.) Wien, Gerold's Sohn. 3 sgr.

Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch der Chemie. Mit in den Text eingedr. Holzschn. 2. Bd. Ausführl. Lehrbnch der anorgan. Chemie v. Med.-Rath Prof. Dr. Fr. Jnl. Otto. 4. umgearb. Aufl. 1. Abth. 5—6. Lief. gr. 8. (S. 369—576.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. à Lief. n. 1/2 Thlr.

Hallier, Prof. Ernst, Darwin's Lehre nnd die Specification. 8. (61 S.) Hamburg, O. Meissner. 1/4 Thlr.

Handbuch der physiologischen Botanik. Herausg. v. Wilh. Hofmeister. (In 4 Bdn.) 4. Bd. Lex.-8. Leipzig, Engelmann. n. 3 2/3 Thlr. — Inhalt: Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen. Von Prof. Dr. Jnl. Sachs. Mit eingedr. Holzschn. (IX n. 514 S.)

Helwig, Dr. A., das Mikroskop in der Toxikologie. Beiträge znr mikroskop. und mikrochem. Diagnostik der wichtigsten Metall- n. Pflanzengifte, für Gerichtsärzte, gerichtl. Chemiker n. Pharmaceuten, mit einem Atlas photogr.-mikroskop. Präparate. 2te (Schluss-) Lief. Lex.-8. (VI n. S. 49—106 mit 32 Photogr. auf 8 Taf.) Mainz, v. Zabern. cart. à n. 3 Thlr.

Hirzel, Prof. Dr. Heinr., Toiletten-Chemie. 2. sehr verm. u. verb. Aufl. Mit 85 in den Text gedr. Abbild. in Holzschn. 8. (VIII n. 538 S.) Leipzig 1866, Weber. n. 2 Thlr.

Hlasiwetz, H., über eine nene, der Cnmarsäure isomere Säure. Lex.-8. (8 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 2 sgr.

Huxley, Prof., über unsere Kenntniss von den Ursachen der Erscheinnngen in der organischen Natur. 6 Vorles. Uebersetzt von Carl Voigt. Mit in den Text eingedr. Holzschn. gr. 8. (XV u. 137 S.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. n. 2/3 Thlr.

Jaffé, Benno, de acido bromangelico. Dissert. inangur.-chemica. gr. 8. (44 S.) Berlin, Calvary & Comp. baar. n. 1/3 Thlr.

Jahresbericht, erster, über die Wirksamkeit der beiden Comités für die naturwissenschaftl. Durchforschung Böhmens im J. 1864. gr. 8. (75 S. mit 1 lith. Karte.) Prag, Rziwnatz in Commiss. n. 16 sgr.

Kalender, pharmacentischer, für Norddeutschland auf das J. 1866. Mit einer Beilage. Pharmacentisches Jahrbuch. 6. Jahrg. 16. (IX n. 275 S.) Berlin, Springer's Verl. In engl. Einb. n. 5/6 Thlr.

— — für Süddeutschland auf das J. 1866. Herausg. v. Dr. F. Vorwerk. 4. Jahrg. gr. 16. (IV u. 215 S.) Heidelberg, Weiss. In engl. Einb. n. 18 sgr.

Karsten, H., Florae Columbiae terrarumque adjacentium specimina selecta in peregrinatione duodecim annornm observata. Tom. II. Fasc. 3. gr. Fol. (20 Steintaf. mit Text S. 81—114.) Berlin, Dümmler's Verl. n. n. 15 Thlr. mit col. Taf. 20 Thlr.

Klatt, Dr. Wilh., norddentsche Anlagen-Flora. Mit 30 lith. Taf. nach Zeichn. des Verf. gr. 8. (XII u. 84 S.) Hamburg, Jowien. n. 18 sgr.

Körber, Prof. Dr. G. W., Parerga lichenologica. Ergänzungen zu: Systema Lichenum Germaniae. 5. Lief. gr. 8. (S. 351—501.) Breslan, Trewendt. n. 1 1/3 Thlr. compl. 5 1/2 Thlr.

Krause, Prof. Dr. W., die deutschen Naturforscher-Versammlungen. gr. 8. (29 S.) Göttingen, Deuerlich. 1/6 ₰.

Krenner, J. A., krystallographische Studien über den Antimonit. Mit 11 lith. Taf. Lex.-8. (46 S. mit eingedr. Holzschn.) Wien, Gerold's Sohn. n. 1 1/3 ₰.

Kützing, Prof. Dr. Frdr. Traug., Tabulae phycologicae oder Abbildnngen der Tange. 15. Bd. 6—10. Lief. od. 146—150. Lief. des ganzen Werkes. gr. 8. (50 Steintaf. u. 12 S. Text.) Nordhausen, Förstemann's Verlag. In Mappe à Lief. baar n. 1 ₰; col. à n. 2 ₰.

Laban, F. C., Flora der Umgebnng von Hamburg und Altona. 8. (IV u. 164 S.) Hamburg, B. S. Berendsohn. n. 12 *sgr.*

Langethal, Prof. Dr. Chr. Ed., Lehrbuch der landwirthschaftl. Pflanzenkunde. A. u. d. T.: Die Süssgräser. 4. Anfl. mit viel. Abbild. u. 12 lith. Taf. gr. 8. (197 S.) Jena 1866, Cröcker. 1 1/4 ₰.

Leukart, Dir. Prof. Dr. Rud., Bericht über die wiss. Leistungen in der Naturgeschichte der niederen Thiere während des Jahres 1863. gr. 8. (148 S.) Berlin, Nicolai's Verl. 1 1/3 ₰.

Lindes, weil. Prof. Dr. A. W., vollst. Wörterbuch zur Pharmac. borussica. Für angeh. Aerzte u. Apotheker herausg. Zur 7ten Ausg. der Pharmakopöe neu bearb. v. Dr. E. Lindes. 3. verm. u. verb. Aufl. gr. 8. (X u. 165 S.) Leipzig 1866, H. Schnlze. 1 ₰.

Loschmidt, J., Beiträge zur Kenntniss der Krystallformen organischer Verbindungen. Mit 1 lith. Taf. Lex.-8. (6 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 3 *sgr.*

Loew, Ernest, de Casuarinearum caulis foliique evolutione et structura. Dissertat. inaugnr. botan. gr. 8. (54 S.) Berlin, Calvary & Comp. baar n. 1/3 ₰.

Molin, G., über das Carthamin. Lex.-8. (3 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 1 1/2 *sgr.*

Marquart, Dr. Clamor, Lehrbuch der prakt. u. theoret. Pharmacie. 2. Aufl. Bearb. v. Dr. Ernst Hallier u. Dr. Herm. Ludwig, Proff. 9—12. Heft. gr. 8. (3. Bd. S. 65—704.) Mainz, Kunze. à 2/3 ₰.

Miquel, Prof. F. A. Guil., Prolusio florae Japonicae. Fasc. I. Fol. (48 S.) Amstelodami. Leipzig, Fr. Fleischer. n. 1 5/6 ₰.

Molendo, Ludw., Moosstudien aus den Allgäuer Alpen. Beiträge zur Phytogeographie. gr. 8. (164 S.) Leipzig, Engelmann in Commiss. n. 1 1/3 ₰.

Muspratt's theoret., prakt. und analyt. Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Frei bearb. von Dr. F. Stohmann. 2. verb. u. verm. Anfl. 2. Bd. 1 — 12. Lief. gr. 4. (768 Sp.) Braunschweig, Schwetschke u. Sohn. à n. 12 *sgr.*

Neilreich, Ober-Landger.-Rath Dr. Aug., Aufzählung der in Ungarn und Slavonien bisher beobachteten Gefässpflanzen nebst einer pflanzengeograph. Uebersicht. gr. 8. (XXIV u. 504 S.) Wien, 1866, Braumüller. n. 3 2/3 ₰.

Neumann, Prof. Dr. Carl, der gegenwärtige Standpunct der mathematischen Physik. Akadm. Antrittsrede. gr. 8. (32 S.) Tübingen, Laupp. 6 *sgr.*

Noback, Vict., Böhmens Graphit. Eine Skizze über dessen geognostisches Vorkommen u. Bedeutung als Handelsartikel gr. 8. (18 S.) Prag, Salow in Comm. n. 4 *sgr.*

Pharmacopoea Germaniae. gr. 8. (X u. 393 S.) Magdeburg, Creutz. n. 2 2/3 ₰.
— helvetica. Lex.-8. (VI u. 343 S.) Schaffhausen, Brodtmann. n. 3 ₰.
Rabenhorst, Dr. L., die Algen Europas. Dec. 64—80. (resp. 164—180.) gr. 8. à ca. 10 Bl. mit aufgekl. Pflanzen.) Dresden, am Ende. cart. baar à n. n. 5/6 ₰.
Rehan's, Heinr., Naturgeschichte für Schule nnd Haus. 5. Aufl. Neu bearb. v. Traug. Bromme. 8—20. (Schluss-) Lief. gr. 8. (IV n. S. 337—901 mit 30 col. Steintaf.) Stuttgart 1866, Thiermann. à 6 sgr.
Reichenbach, Dr. A. B., die Pflanzen im Dienste der Menschheit. 1. Bdchn. 8. Berlin 1866, Wegener. 1/2 ₰.
Reis, Gymn.-Lehr. Dr. Paul, das Wesen der Wärme. Versuch einer neuen Stoffanschauung der Wärme mit vergleich. Betrachtungen der übrigen jetzt gebräuchl. Wärmetheorien. 2. bedeut. verm. Aufl. gr. 8. (VIII u. 163 S.) Leipzig, Quandt u. Handel. n. 27 1/2 sgr.
Schacht, Dr. E. u. F. W. Laux, Preise von Arzneimitteln, welche in der 7. Ausg. der preuss. Landes-Pharmakopöe nicht enthalten sind. Zusammengestellt mit den Arzneimittelpreisen der Königl. preuss. Arzneitaxe n. für das J. 1866 nach den Principien derselb. herechnet. gr. 8. (64 S.) Berlin 1866, Gärtner. baar n. 1/3 ₰.
Schmidlin, Ed., populäre Botanik. 2. Aufl. 4—9. Lief. gr. 8. (S. 145—400 mit 7 col. Steintaf.) Stuttgart, G. Weise. à 1/4 ₰.
Schmidt, Dr. Joh. Ant., Anleitung znr Kenntniss der natürlichen Familien der Phanerogamen. gr. 8. (XXIV u. 351 S.) Stuttgart, Schweizerhart. n. 1 1/3 ₰.
Schödler, Dir. Dr. Frdr., das Bnch der Natur, die Lehren der Physik, Astronomie, Chemie umfassend. 2 Thle. 15. durchgesehene Aufl. gr. 8. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. n. 2 1/3 ₰.
Schrauff, Doc. Dr. Alb., Lehrbuch der physikalischen Mineralogie. 1. Bd. gr. 8. Wien 1866, Braumüller. n. 2 ₰.
Schröder, Jul., Untersuchung der chemischen Constitution des Frühjahrssaftes der Birke, seiner Bildungsweise und weiteren Umwandlung his zur Blattbildungsperiode. Mit 4 lith. Taf. gr. 8. (84 S.) Dorpat, Gläser. n. 24 sgr.
Schubert, Dr., Histoire naturelle dn regne végétal. Fol. (V u. 42 S. mit 52 col. Steintaf.) Esslingen, Schreiber. cart. 5 ₰.
Sederholm, Dr. K., der Urstoff und der Weltäther. Ein physicometaphysischer Versuch. gr. 8. (35 S.) Moskau 1864. (Leipzig, Breitkopf u. Härtel.) n. 6 sgr.
Spiller, Prof. Ph., populäre Physik für Handwerker, Gewerbtreibende, Fabrikanten etc. Mit Holzschn. 8—15. Lief. gr. 8. (1. Bd. S. 449—568 u. 2. Bd. S. 1—384.) Berlin, Oehmigke's Verl. à n. 1/4 ₰.
Streng, Prof. Dr. A., über die Zusammensetzung einiger Silicate mit besond. Berücksichtignng der polymeren Isomorphie. gr. 8. (42 S.) Stuttgart, Schweizerhart. n. 8 sgr.
Suhle, Dr. H., Psychrometertafeln, welche den Dunstdruck und die relative Feuchtigkeit für Zehntelgrade beider Thermometer des Psychrometers enthalten. Nach August's Psychrometertaf. herechnet. gr. 4. (VI n. 51 S.) Cöthen 1866, Schettler. 24 sgr.

Taschenkalender, pharmaceutischer, für 1866. Herausg. von Franz Klinger. 3. Jahrg. 16. (IV u. 268 S.) Wien, Tendler & Comp. In engl. Einb. n. 28 sgr.

Walpers, Annales botanices systematicae. Tom. IV. Et. s. t.: Synopsis plantarum phanerog. novarum omnium per annos 1851—1855 descript. Auctore Dr. Car. Müller. Fasc. VIII. gr. 8. (S. 1121—1310.) Lipsiae, Abel. n. $1^1/_3$ ₰. (I—IV. n. 45 ₰ 2 sgr.)

Waltenhofen, Prof. Dr. A. v., einige Beobachtungen über das elektrische Licht in höchst verdünnten Gasen. Lex.-8. (11 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 2 sgr.

Wesner, Doc. Dr. Jul., über die Entstehung des Harzes im Innern der Pflanzenzellen. Lex.-8. (13 S.) Wien, Gerold's Sohn. 3 sgr.

Will, Prof. Dr. Heinr., Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse. 7. Aufl. br. 8. (III u. 11 Tab.) Leipzig, C. F. Winter. cart. 16 sgr.

Willkomm, Prof. Dr. Maurit., et Prof. Dr. Joa. Lange, Prodromus florae hispanicae. Vol. II. Pars 1. gr. 8. (S. 1—272.) Stuttgart, Schwarzbart. n. 2 ₰.

Wüllner, Dir. Dr. Ad., Lehrbuch der Experimentalphysik. 2. Bd. 2. Abth. 2. Lief. Lex.-8. (XII u. S. 889—1352.) Leipzig, Teubner. n. $3^1/_3$ ₰. compl. n. $11^2/_3$ ₰.)

Zepharowich, K. Ritter v., krystallographische Mittheilungen aus den chemischen Laboratorien zu Graz und Prag. Mit 1 lith. Taf. Lex.-8. (14 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 4 sgr.

— krystallographische Wandtafeln für Vorträge über Mineralogie an höheren u. niederen Lehranstalten. 1. Lief. gr. Fol. (11 Steintaf.) Prag, Dominicus. n. 22 sgr. Mr.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVI. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Beitrag zur Kenntniss der Mohrrübe;

von

Dr. Fröhde und Paul Sorauer*) †).

(Mit Abbildungen auf Taf. I. und II.)

Erste Entwickelung aus dem Samen.

Im Samen der Mohrrübe erkennt man den von seinem Eiweiss umschlossenen Embryo, welcher deutlich die Cotyledonen und das Würzelchen mit seiner Wurzelmütze zeigt. Dieser Embryo, aus einem centralen Cambiumcylindergewebe und einem etwas weitzelligeren Rindengewebe bestehend, lässt kein eigentliches parenchymatisches Mark erkennen. — Während der Keimung entstehen in diesem Cambiumcylinder zwei Spiralgefässe, die sich zuerst in dem Stengelchen an der Grenze der Cotyledonen und des Würzelchens, dessen Epidermis schon mit Spaltöffnungen versehen ist, zu erkennen geben und einerseits in das Würzelchen, andererseits in die Cotyledonen sich verlängern. Zwischen diesen beiden Spiralgefässen bleibt eine meist einfache Zellenreihe an Stelle des Markes stehen und bildet das eigentliche Centrum der Wurzel (Taf. I. Fig. 1. m). Die Zellen dieser centralen Reihe

*) Der chemische Theil der Arbeit ist ausschliesslich von Fröhde, der anatomische vorzugsweise von Sorauer bearbeitet.

†) Separatabdruck aus Karsten's „Botanischen Untersuchungen" von Hrn. Dr. Fröhde eingesandt. Die Red.

vermehren sich in vielen Fällen noch etwas durch endogene Bildung, in andern bilden sich dieselben jedoch zu einem porös-spiralig verdickten Gefässe aus, welches bedeutend weiter ist, als die primären Spiralgefässe (Fig. 2. m). Auf gleiche Weise entstehen diametral einander folgend weitere Gefässe mit porös-spiraliger Verdickung, ähnlich dem mittleren, so dass ein auf dem Querschnitt (Taf. I. Fig. 2.) als Linie erscheinendes Gefäss-Band entsteht.

Auf diese Weise sind scheinbar die beiden Gefässbündel zu einem centralen vereinigt; in dem unteren, jüngeren Ende bleiben sie jedoch stets getrennt.

Die Wurzel verlängert sich ausserordentlich rasch und zwar ist der am stärksten wachsende Theil nicht die äusserste Spitze selbst, wie man vielleicht vermuthen könnte, sondern der der untersten Spitze zunächst angrenzende Theil, wie dies schon Ohlert in der Linnaea 1837 gesagt hat.

Ohlert war jedoch mit der eigentlichen Entwickelungsweise der Zellen zu Gewebearten noch nicht vertraut und es lag auch nicht in der Richtung seiner Untersuchungen, auf diese Verhältnisse näher einzugehen. Die typische, in gleicher Weise bei allen Gefässpflanzen durchgeführte Entwickelung der Wurzel ist überhaupt erst 1847 durch Karsten's Arbeit über die Palmen klar dargelegt worden (s. Karsten: Gesammelte Beiträge, pag. 118).

Karsten zeigte, dass das Wachsthum der Wurzel zum Theil in der grossen Zellenvermehrung der innerhalb der Wurzelmütze gelegenen cambialen Spitze, zum Theil, und zwar vorzugsweise, in der Längsstreckung der schon gebildeten Zellen zu suchen sei. Da diesen Untersuchungen hier nichts Neues hinzuzufügen ist, mag hiermit auf die citirte Arbeit verwiesen werden.

Fernere Entwickelung der Wurzel.

Die Zellen des umfangreichen Cambiumcylinders fah-

ren fort sich zu vermehren, wobei die der Rinde zunächst liegenden Zellen dieses Cylinders sich allmälig zu Rindenparenchym ausbilden und so den Anfang zur Bildung der secundären Rinde machen (Taf. I. Fig. 2.). Eine Sonderung der primären Rinde in Aussen- und Innenrinde, wie Schacht sie beschreibt, konnte nicht beobachtet werden, da die bald sich bildenden Korkschichten nicht dahin zu rechnen sind (Taf. I. Fig. 2.).

Inzwischen entstehen an jeder Seite des ursprünglich central scheinenden Gefässbündelbandes neue Gefässe, bei deren Bildung jedoch eine Richtung besonders vorherrschend ist, nämlich die an den beiden Enden des Gefässbündelbandes (I. Fig. 2. von g—g). Oft zwar geht die Neubildung der Gefässe auch in der ersten Zeit an den breiten Seiten des Bandes vorzugsweise vor sich, so dass auf dem Querschnitt aus dem ursprünglichen Bande eine rundliche oder quadratische Gefässbündel-Figur entsteht, durch welche sich als trennende Schicht der aus der ursprünglich einfachen centralen Zellenreihe entstandene primäre Markstrahl zieht (Taf. I. Fig. 1.) An den vier Ecken dieses meistens vierseitigen, scheinbar centralen Gefässbündels entstehen nun in gewissen Längenabständen kleine Gruppen in stärkerer Zellenbildung begriffenen cambialen Gewebes, welche sich nach der Wurzeloberfläche hin ausbreiten. In ihrem Centrum entstehen neben den porösen Gefässen des Haupt-Gefässbündels, Spiralgefässe, welche gleichfalls eine horizontale Lage annehmen und bald als der Anfang des Holzkörpers eines Wurzelastes (Wurzelfaser) erkannt werden können, welcher sich aus jenen Cambiumzellen-Gruppen hervorgebildet hat. (Taf. I. Fig. 6.)

Auf diese Weise erscheinen die Wurzelfasern regelmässig in vier verticalen Reihen, die aus bis jetzt unbekannten Gründen zuweilen eine spiralige Drehung zeigen. Oft aber ist auch die gesetzmässige Anordnung ganz verdeckt.

An den Narbenstellen dieser dann abgestorbenen

Wurzelfasern entspringen im zweiten Jahre, nachdem die Wurzel herausgenommen und wieder eingepflanzt wurde, ganze Wurzelfaserbüschel, die eben so deutlich und noch deutlicher die zeilige Anordnung zeigen.

Aehnliche Verästelungen bilden sich, wenn die eigentliche Wurzelspitze zu Grunde gegangen ist, an der verletzten Stelle. Die einzelnen Fasern dieser sich bildenden Wurzelbüschel verdicken sich in der Regel nicht, sondern bleiben fadenförmig; zuweilen jedoch tritt eine Verdickung einzelner Fasern und somit eine Verästelung der fleischigen Hauptwurzel ein.

In der Hauptwurzel schreitet die Bildung von Gefässen ununterbrochen fort; dieselben legen sich jedoch nicht unmittelbar an die älteren, sondern bleiben durch parenchymatisches Gewebe von einander getrennt und erscheinen auf dem Querschnitt ungleichmässig vertheilt. Gleichzeitig mit der neuen Gefässbildung im innern centralen Theile geht die Bildung der secundären Rinde und des Holzkörpers vor sich. Ursprünglich nämlich finden wir, wie oben bemerkt, in der Wurzel einen umfangreichen centralen, cambialen und einen ihn umgebenden schmäleren peripherischen, parenchymatischen Gewebecylinder. In dem Innern sehen wir schon bei der Keimung Gefässe entstehen und erkennen, dass dieser Theil noch bildungsfähig ist; der eigentliche Bildungsheerd der später entstehenden Wurzelzellen aber, durch den die hauptsächlichste Vergrösserung der Wurzel statt findet, ist der am meisten nach der Periperie hin liegende Theil dieses cambialen Cylinders (Taf. I. 2 c und dem entsprechend 5 c). In dieser dünnen Schicht zwischen der Rinde und dem innern Cylinder bilden sich neue Zellen, welche auf der centralen Seite den Holzkörper (I. 5 b, II. 3 b), auf der peripherischen den Rindenkörper verstärken helfen (I. 5 d, II. 4 d). Dieser aus den neu entstandenen Holz- und Markstrahlzellen gebildete, radial geordnete Holzkörper ist bei der cultivirten Mohrrübe von anderer Beschaffenheit als bei der wilden, obgleich die Entste-

hung desselben bei beiden eine gleiche ist. Während bei der cultivirten die den Holzkörper zusammensetzenden Zellen dieselbe parenchymatische Beschaffenheit wie das übrige in Parenchym übergegangene cambiale Gewebe des innern Cylinders zeigen und nur etwas länger vertical gestreckt sind (Taf. II. Fig. 5. a und b) nehmen die im Lumen engeren, dickwandig werdenden Holzzellen der wilden Mohrrübe eine spindelförmige Gestalt an (Taf. II. Fig. 5 b vergl. mit I. 6 b). Den in dem Holze auftretenden Gefässen entsprechend, entstehen in der secundären Rinde in demselben Radius mit diesen sehr zartwandige, in ihrem verticalen Verlaufe mannigfach hin und her gebogene Milchsaftgefässe, welche im zweiten Jahre (dem der Blüthenentwickelung) die Centra einer allmälig eintretenden Resorption einzelner Zellenpartien werden.

In der Nähe der in Resorption begriffenen Milchsaftgefässe wachsen schon zu Ende des ersten Jahres, wenn die Resorption beginnt, die die Milchsaftgefässe umgebenden Zellen der secundären Rinde bedeutend aus, wobei sich in ihrem Innern deutlich Tochterzellen bilden. Man darf wohl daraus entnehmen, dass diese Verflüssigung von Zellwänden nicht eine rein physikalisch-chemische, sondern noch eine organische, eine gesteigerte Wachsthumsthätigkeit der Zelle ist oder vielmehr damit beginnt (man vergl. Karsten: Gesammelte Beiträge, pag. 111).

Die dem Milchsaftgefässe zunächst liegenden, kein Stärkemehl führenden Zellen gehen zuerst in die Resorption und Harzbildung ein und geben auf diese Weise Raum für die auswachsenden, Stärke führenden Parenchymzellen.

Die Dicke des Holzcylinders ist sehr charakteristisch für die verschiedenen Mohrrüben-Sorten; indem derselbe bei der wilden einen sehr grossen Theil der Wurzel einnimmt und nur wenig parenchymatisches Gewebe einschliesst, wogegen das markähnliche centrale Parenchym an Ausdehnung bedeutend bei der cultivirten zunimmt,

auf Kosten des sehr schmalen Holzcylinders. (Vergl. Taf. I. Fig. 5 und 6 mit Taf. II. Fig. 3 und 4, 5 und 6.) Die Gefässstränge sind aus Gefässen zusammengesetzt, die durch Resorption der Scheidewände porös-spiralig verdickter Zellen entstanden sind (Taf. II. Fig. 7 b).

Die Markstrahlenzellen sind theilweise kubisch, nur schwach radial gestreckt; sie liegen in einfachen oder mehrfachen Zellenschichten, welche bei der wilden durchschnittlich eine Breite von 3 und eine Höhe von 13 bis 17 Zellen erreichen und setzen sich auch in die secundäre Rinde fort, ja erreichen fast die primäre, in deren Nähe diese Zellen nicht mehr von den umgebenden Rindenzellen zu unterscheiden sind, da sie sich dort etwas ausdehnen und dann mehr oder minder die Form derselben annehmen.

Die Zellen der Aussen- und Innenrinde (der primären und secundären) unterscheiden sich äusserst wenig von einander: diejenigen der Innenrinde sind schwach vertical gestreckt, die der Aussenrinde polyëdrisch und in ihren äussersten peripherischen Schichten schwach tangential gestreckt und so allmälig in die Korkschicht übergehend, welche die Wurzeln bekleidet. In der zweiten Vegetationsperiode, während der Blüthe, werden einzelne Partien der secundären Rinde, so wie des markähnlichen Holzkörpers resorbirt und es entstehen, wie schon gesagt, in diesen Geweben der Wurzeln im zweiten Jahre mehr oder minder unregelmässige vertical gestreckte und endlich sich vereinigende Lücken.

Bisher sind in den Mohrrüben folgende organische Stoffe beobachtet worden: Cellulose, Pectin, Stärkemehl, Zucker, Mannit, Carotin, Hydrocarotin, an mehrere Farbestoffe gebunden (beide höchst wahrscheinlich unreines Cholesterin), Fette und ätherische Oele, Apfelsäure, ein nicht genau erkannter Stoff, vielleicht Asparagin, ausserdem noch Kalk und Kali mit Chlor und Phosphorsäure.

Das Pectin hat sich bei dem Mangel eines untrüglichen Reagens seither der sichern Erkennung entzogen;

vermuthen lässt sich aber, dass es als Assimilationsproduct der Zellwand entstanden und in ähnlicher Weise in der Zellwand enthalten ist, wie Karsten dies 1847 vom Wachs nachgewiesen hat. (Gesammelte Beiträge, pag. 107, 248, 313.)

Genaue Arbeiten über diesen Stoff, so wie über die Entstehungsart des Zuckers, müssen der nächsten Zeit vorbehalten bleiben. Das Asparagin und die Säure, die, nach der Krystallform zu schliessen, Apfelsäure ist, krystallisiren, wenn man ein Stückchen Mohrrübe in wässerige Ammoniaklösung legt, in schönen Krystallen heraus; letztere ist wahrscheinlich als saurer apfelsaurer Kalk vorhanden und krystallisirt aus der ammoniakalischen Flüssigkeit als basisches Salz aus.

Stärkegehalt der Mohrrübensorten.

Auf den Stärkegehalt der Mohrrüben ist bei früheren Untersuchungen schon mehrfach Rücksicht genommen worden; schon Vauquelin und Bouchardat geben an, dass man aus der gewöhnlichen Mohrrübe eine sehr geringe Menge Stärke erhalte, dass der Gehalt überhaupt sehr veränderlich sei und dass einige Untersuchungen darauf sogar ein negatives Resultat gegeben hätten. C. Schmidt (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 83. S. 115) fand, dass die Mohrrübe Rohrzucker und zwar 7,19 bis 8,23 Proc., dagegen gar kein Stärkemehl enthalte. Trommer erhielt aus der Mohrrübe circa 1 Proc. Stärkemehl. Die übrigen Analytiker bestimmten die Menge der Stärke gar nicht, sondern berechneten nur die Menge der Kohlenhydrate (Zucker und Cellulose) und des Pectins durch Abzug des Eiweisses von dem festen Rückstande.

Zahlreiche mikroskopische Untersuchungen ergaben, dass die einzelnen Mohrrübensorten von einer verschwindend kleinen Menge bis zu mehreren Procent Stärke enthalten, und dass bei der Bestimmung der Stärke jedenfalls die Jahreszeit in Betracht zu ziehen ist, da die Wurzeln im Herbst am meisten Stärke enthalten.

Die Vertheilung derselben ist im Allgemeinen der Art, dass die meiste Stärke in der Rinde und den Markstrahlen, von aussen nach innen zu abnehmend, abgelagert ist. In der Rinde selbst enthält die primäre weniger, die secundäre die Hauptmenge, und zwar ist sie in den jüngsten in der Nähe des Cambiumcylinders befindlichen Rindenzellen in grösster Menge enthalten, deshalb auch an den Ursprungsstellen der Nebenwurzeln.

Die Grösse der einzelnen Körner ist sehr verschieden; einige Sorten enthalten sehr kleine, andere grössere Körner; sie sind entweder rund und liegen meist einzeln, oder es kommen zu mehreren an einander geklebte, dann kantige, ziemlich häufig vor. Wenn die Mohrrüben Wurzeln und Blätter treiben, lässt sich in den resorbirt werdenden einzelnen Körnchen ein dunkler Kern beobachten.

Nach ihrem im Herbst gefundenen Stärkegehalt bilden die Sorten nachstehende Reihenfolge, wenn wir mit den an Stärke reichsten beginnen.

1) Die wilde Mohrrübe: enthält davon gegen $^2/_3$ ihres Trockengewichtes, indem das Rindengewebe mit Stärkemehl gänzlich angefüllt ist und auch im Holzkörper sich etwas findet.

2) Altringham-Möhre: Stärkekörner gross und zahlreich. In der äussern Rinde weniger als in der innern und in dieser wieder in dem am Cambium angrenzenden Theile am meisten. Das markähnliche Holzparenchym zeigt einige wenige Körner.

3) Weisse Pferdemöhre: Sehr zahlreiche Stärkekörner (7—8 Proc. nach mikroskopischer Schätzung). Durch Pilze (Sporidesmium und Helicosporangium) erkrankte Exemplare zeigten denselben Stärkereichthum.

4) Englische kurze durchsichtige Carotte: Sehr viel Stärke (6—7 Proc.).

5) Gelbe Möhre: Zahlreiche kleine Stärkekörner, deren grösste Menge in der Nähe des Cambiums.

6) Gelbe Darsser Möhre: Sehr kleine Körner in ziemlicher Quantität, besonders in den Markstrahlen ziemlich reichliche Mengen von Stärkekörnchen in mittlerer Grösse; der Holztheil zeigt deren sehr wenige. Hier sind drei und mehr Körnchen oft mit einander verklebt.
7) Mohrrübe von Breteuille: Grosse Drusen und zahlreiche Körnchen in der Rinde.
8) Bamberger Carotte: Kleine Körnchen in nicht sehr bedeutender Anzahl.
9) Violette Mohrrübe: In der Nähe des Cambiums zeigt die secundäre Rinde eine nur geringe Menge kleiner Körnchen; die meiste findet sich in der Nähe des Cambiums der Wurzeläste. Das Resultat war dasselbe bei hiesigen, Eldenaer und Erfurter Exemplaren, die sowohl im Anfang des Winters, als auch zu Ende desselben untersucht wurden.
10) Grünköpfige rothe Mohrrübe: In den Markstrahlen ziemlich reichliche Mengen von Stärkemehl.
11) Allerkürzeste rothe Mistbeet-Carotte: Wenig Amylum in den Markstrahlen.
12) Gewöhnliche Berliner Mohrrübe: Wenige sehr kleine Körnchen. Resultat im Herbst und Winter gleich.
13) Braunköpfige Carotte: Wenig Körner in den Markstrahlen.
14) Carotte von Surrey: Wenig Stärkemehl.
15) Neue verbesserte rothe grünköpfige Mohrrübe (Eldenaer): Wenige kleine Körnchen.
16) Lange rothe Braunschweiger Mohrrübe: Selten zeigen sich vereinzelte Körnchen.
17) Holländische blassgelbe Carotte: Einzelne Körnchen.
18) Grünköpfige weisse Mohrrübe: Sehr wenige vereinzelte Körnchen in der secundären Rinde.
19) Duwicker Carotte: Spuren von Stärke.

Aus dieser Reihe geht hervor, dass die beliebtesten Speisesorten die geringste Menge Stärke enthalten; die Futterrüben dagegen sich am meisten den wilden nähern. Gehen wir nun zur genaueren Betrachtung des Carotins und untersuchen erstens:

Physikalische Eigenschaften der rothen Krystalle.

Die rothen Krystalle, welche sich in dem Gewebe der Mohrrübe finden, erscheinen gewöhnlich in nach einer Richtung vorzugsweise verlängerten Täfelchen oder als Nadeln, deren Endflächen meistens nicht recht deutlich ausgebildet, in einigen Fällen jedoch als schiefe Endflächen zu erkennen sind, so dass ein sehr lang ausgedehntes Rhomboid und verschiedene Ableitungsformen desselben, die unter dem Mikroskope als Dreiecke, Vier- und Fünfecke erscheinen, gebildet werden. Die Nadeln finden sich theils vereinzelt, neben einander liegend und sich durchkreuzend, zuweilen in Drusen, oder es gruppiren sich auch um einige Nadeln unregelmässige Körperchen, die dieselbe Farbe wie Krystalle besitzen.

Diese Farbe ist gewöhnlich ziegelroth oder mennigroth, bisweilen sehr lebhaft und geht auch nicht selten in Rosenroth oder Violett über. In einigen Möhrensorten hat sich die Farbe in Fleischroth oder Blassroth umgeändert und verblasst bisweilen so weit, dass die Krystalle beinahe weiss erscheinen und man bemerkt, wiewohl selten, derartig abgeblasste Krystalle, das eine Ende derselben fast weiss, während das andere noch schwach röthlich gefärbt erscheint. Die Färbung der rothen Krystalle ist nicht beständig; lässt man einen feinen Schnitt dem Sonnenlichte ausgesetzt, so verliert sich die Farbe aus den Krystallen, die man nachher als weisse Körperchen nur mit Mühe auffinden kann.

Sehr schnell kann man die Farbe verschwinden machen, wenn man die Schnitte mit unterchlorigsaurem Natron behandelt. In den grünköpfigen rothen Sorten fin-

det man bisweilen, jedoch sehr selten, einige Krystalle in grünlicher Färbung.

Gehalt der verschiedenen Mohrrübensorten an rothen Krystallen.

Die Krystalle finden sich nicht bei allen rothen Sorten in gleicher Zahl, gleicher Gestalt, gleicher Grösse und Farbe, noch sind die einzelnen Theile derselben Wurzel gleich reich daran; daher mag jetzt eine kurze Angabe des Gehaltes an diesen Krystallen erfolgen. Am reichsten an Krystallen erscheinen:

1) Carotte von Surrey: Ausgezeichnet durch den lebhaft roth gefärbten, wirklichen und markartigen Holzkörper, während der Rindentheil hell fleischroth ist. Die Krystalle finden sich auch deutlich in den Markstrahlen. Die des markartigen Holzkörpers sind bisweilen rosenroth oder violettroth, die der Rinde gewöhnlich fleischroth, gelblich-roth oder abgeblasst.
2) Holländische Mistbeetcarotte: Grosse zahlreiche Krystalle überall; die Form derselben ist oft rhombisch.
3) Braunschweiger Mohrrübe: Zahlreiche Krystalle im Rinden- und Holzkörper; im letzteren zeigen sich hier und da grosse Rhomben. No. 1 und 3 zeigen einen besonders lebhaft rothgefärbten markartigen Holztheil.
4) Mohrrübe von Breteuille: Grosse Krystalle sowohl in der Rinde, wie im Holztheil; letztere meistens kleiner wie erstere. Einzelne der Krystalle sind grösser, schwach gefärbt oder beinahe farblos.
5) Gewöhnliche Berliner Mohrrübe: Zeigt zahlreiche Krystalle sowohl in der Rinde wie im Holzkörper; meistens sind es Nadeln, theils ohne schief abgeschnittene Spitzen, theils wenigstens an einer Seite mit schief abgestutzter Endfläche; bis-

weilen sind es Dreiecke oder den Dreiecken nahekommende Trapeze.

6) Duwicker Carotte: Grosse Krystalle, die nach der Spitze der Wurzel zu an Grösse abnehmen.
7) Neue rothe grünköpfige verbesserte Mohrrübe: Krystalle von matter Farbe und fleischroth.
8) Braunköpfige Mohrrübe. Die Krystalle meist rhombenförmig.
9) Altringham-Mohrrübe: Wenig Krystalle in der Rinde und im Holztheil; sie sind blass gefärbt, und statt ihrer sieht man im markartigen Holze kleine Körperchen von blassrother Farbe.
10) Bamberger Carotte: Innerer markartiger Holztheil sehr breit und lebhaft gelb; ausgebildete Krystalle nur in der Rinde bemerkbar.
11) Violette Mohrrübe: Keine deutlichen rothen Krystalle; der Holztheil erscheint lebhaft gelb.

Vergleicht man nun die Reihen über den Stärkegehalt und über den Reichthum an Krystallen, um eine Beziehung zwischen beiden Körpern hinsichtlich ihrer Menge zu finden, so ergiebt sich nur ein negatives Resultat. Es geht aus der Vergleichung nicht hervor, dass die an Krystallen reichste auch die an Stärkemehl reichste, oder umgekehrt die ärmste an diesem Stoffe sei; denn die Altringham-Mohrrübe enthält z. B. sehr wenig Krystalle und sehr viel Stärkemehl, und die Mohrrübe von Breteuille zeigt bei fast eben so grossem Stärkegehalt ziemlich viele und grosse Krystalle. Ueberdies finden sich die rothen Krystalle im Holzparenchym, wo keine Stärke auftritt.

Chemische Natur der „Carotin“ genannten rothen Krystalle.

Die chemische Natur der Krystalle geht aus folgendem Verhalten derselben gegen Reagentien hervor. Durch concentrirte Schwefelsäure werden nämlich die Krystalle schön dunkelblau gefärbt, während die verdünnte

Säure nur eine lebhaftere rothe Färbung hervorruft. Daher entstehen bei einem noch saftreichen Schnitt violette oder lilla Färbungen, wenn man engliche Schwefelsäure auf denselben einwirken lässt. Jod und Schwefelsäure, so wie Chlorzinkjodlösung färben die Krystalle ebenfalls blau. Dasselbe bewirkt auch Jodglycerin; Jodlösung dagegen färbt sie grünlich, indem die Einwirkung des Jods sich nur auf die Oberfläche erstreckt und das Blau der Oberfläche mit dem ursprünglichen Gelb sich zu Grün combinirt. Eisenchlorid und Salzsäure rufen an den Krystallen ebenfalls eine blaue Färbung hervor; betupft man die Schnitte mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, hierauf mit Salzsäure und erwärmt gelinde, so gelingt es bisweilen, eine schöne himmelblaue Färbung hervorzurufen.

Durch diese Reactionen erweisen sich die Krystalle auch in chemischer Hinsicht als ein sehr wohl charakterisirter Körper. Sie stellen sich denjenigen Stoffen des Pflanzenreichs an die Seite, die sich wie Stärke, Cellulose u. s. w. sehr bestimmt nachweisen lassen.

Von den angegebenen Reactionen führt die mit concentrirter Schwefelsäure darauf, dass die Krystalle derselbe Stoff sind, welchen schon Vauquelin *) beobachtete, den Wackenroder **) in krystallinischer Form erhielt und Carotin nannte, Zeise †) und zuletzt Husemann seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach weiter untersuchten und analysirten und von dem hier gleich vorweg gesagt sein möge, dass er nach den weiter unten angeführten Untersuchungen höchst wahrscheinlich mit Farbstoff imbibirtes Cholesterin sein müsse.

Da unter den oben angegebenen Reactionen der Krystalle mehre sich finden, die von den Beobachtern nicht angegeben sind, so war es zunächst nöthig, das soge-

*) Annales de Phys. et Chim. 41. S. 46.

**) Annalen der Chemie und Pharm. 42. S. 380.

†) Journal für praktische Chemie. 40. S. 297.

nannte Carotin aus den Mohrrüben darzustellen und es den Reactionen und den Krystallformen nach mit jenen in der Rübe vorkommenden Krystallen zu vergleichen.

Aus der Lösung des Carotins, welches nach dem von Zeise und Husemann angegebenen Verfahren dargestellt worden war, setzten sich nach dem Zusatz von Alkohol beim Verdunsten zahlreiche rothe mikroskopische Krystalle mit grünem metallischem Schimmer ab. Sie bildeten Gruppen, die aus mehren neben- und übereinander liegenden grösseren und kleineren rhombischen Täfelchen, oft mit an den Seiten ausgezackten Rändern bestanden. Auch fanden sich diese rhombischen Täfelchen rosettenartig vereinigt oder bis zur Nadelform in die Länge gezogen. Die Messungen ergaben die Identität dieser Krystallformen mit denen, die in der Mohrrübe fertig gebildet vorkommen.

Husemann giebt a. a. O. an, dass die Krystalle mikroskopische Würfel seien; diese Krystallform konnte in keinem Fall beobachtet werden, sondern nur immer rhombische Plättchen, deren Winkel rechten ziemlich nahe kommen, so dass also die Beobachtungen mit denen Wackenroder's a. a. O. übereinstimmen, welcher die aus Aether erhaltenen Krystalle als kleine, rubinrothe, verschobene, vierseitige Täfelchen beschreibt.

Die Reactionen dieser auf chemischem Wege erhaltenen Krystalle, mit Schwefelsäure, Eisenchlorid und Salzsäure, Jod in verschiedener Lösung waren dieselben, wie die an den Krystallen in den Schnitten erhaltenen und konnten noch durch einige Beobachtungen vervollständigt werden. Mit ein wenig concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme abgedampft, entstand eine tiefrothe Färbung, wenn der Rückstand mit wenig Ammoniak übergossen wurde. Die Salpetersäure darf nicht verdünnt sein, sonst wird die Reaction unzuverlässig. Durch Chlorkalklösung wurde dieses sogenannte Carotin farblos, aber durch Alkali trat die rothe Färbung wieder ein. Mit Chlorcalciumlösung eingedampft, behält es seine Farbe.

Mit concentrirter Phosphorsäure färbte es sich nicht blau, sondern etwas röther. Mit Salzsäure gekocht, färbte es sich dunkel, die rothe Farbe trat aber durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron wieder ein. Das durch Einwirkung des Lichts an der Luft gebleichte färbte sich nicht mit concentrirter Schwefelsäure blau, wohl aber roth. Mit Eisenchlorid und Salzsäure färbte sich das gebleichte sogenannte Carotin blau, nicht aber mit Salzsäure allein.

Sieht man sich im grossen Gebiete der organischen Verbindungen um, welchem Körper oder welcher Classe von Körpern dieses sogenannte Carotin seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften, namentlich dem Verhalten zu Alkohol, Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff, seinem Indifferentismus gegen Basen und Säuren nach gleicht, so findet sich, dass es mit dem Cholesterin grosse Aehnlichkeit hat. Diese grosse Uebereinstimmung war es auch, welche gleich anfangs Veranlassung gab, die beschriebenen Reactionsversuche anzustellen, sowohl mit den in den Schnitten befindlichen Krystallen, als mit dem auf chemischem Wege dargestellten Carotin. Es führte diese Aehnlichkeit zu der Vermuthung, dass das Carotin ein mit dem Cholesterin homologer Körper sei, und es schien, als ob sich die Differenzen im Schmelzpunct, der procentischen Zusammensetzung, der Farbe und der Reactionen so erklären liessen. Es musste diese Ansicht aber im Laufe der Untersuchung aufgegeben werden, indem sich von Schritt zu Schritt die Beweise häuften, dass das sogenannte Carotin nichts Anderes als mit einem Farbstoff imbibirtes Cholesterin sein könne.

Die Thatsachen, durch welche diese Ansicht gewonnen wurde, sind in der Kürze folgende.

Die Winkelbestimmungen, welche vermittelst eines Nobert'schen Schraubenmikrometers ausgeführt wurden, theils mit gefärbten, aus Benzinlösung erhaltenen Kry-

stallen, theils in vom Liegen an der Luft und im Sonnenlicht gebleichten und umkrystallisirten, ziemlich scharf abgegrenzten sechsseitigen Täfelchen und nahezu rechtwinkligen rhombischen Blättchen ergaben Winkel, welche zwischen 100° bis 101° und von 78° bis 81° lagen; an den farblosen sechsseitigen Täfelchen konnten ausserdem noch Winkel von 138° bis 140° gemessen werden. Die ersteren Winkel zeigen sich auch bei den rhombischen Täfelchen des Cholesterins, welche nach C. Schmidt's Messungen 79½° und 101½° betragen.

Zwei Analysen Husemann's ergaben für das sogenannte Carotin:

C	83,98	84,14
H	9,80	9,77

Die Kohlenstoffmenge stimmt genau mit den beim Cholesterin gefundenen Mengen überein, dessen Zusammensetzung nach der Formel $C^{52}H^{44}O^{2}$ in 100 Th. ist:

C^{52}	83,87
C^{44}	11,83

Dagegen differirt die Wasserstoffmenge noch über 2 Proc. Nach diesen Analysen wäre nun, wenn keine anderen Angaben, wie sie in der Identität der Winkel und den zum grösseren Theil übereinstimmenden Reactionen vorliegen, vorhanden wären, die Annahme einer Identität beider Körper unzulässig und auch die Homologität zu verwerfen. Allein die Analyse Zeise's, von der die näheren analytischen Daten (a. a. O.) nicht vorliegen, ergab einen höheren Wasserstoffgehalt. Nach Zeise enthält das sogenannte Carotin Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie Terpenthinöl, so dass der einfachste Ausdruck seiner Zusammensetzung $C^{5}H^{4}$ ist. Dies würde einem Wasserstoffgehalt von 11,77 Proc. entsprechen, d. h. demselben Wasserstoffgehalt, wie das Cholesterin. Wo die Angaben zweier Forscher sich widersprechen, wird man offenbar diejenigen wählen müssen, die mit den neu ermittelten Thatsachen am besten stimmen. Dies ist in unserem Fall die Zeise'sche Angabe.

Die Differenzen im Schmelzpunct beider Körper, in der Chloraufnahme, so wie die Beobachtungen über die Hydrate des sogenannten Carotins erklären sich einfach, erstere dadurch, dass beim Cholesterin noch keineswegs der Schmelzpunct genau feststeht, indem Couerbé und Gobley 145⁰, andere Beobachter 137⁰ C. als Schmelzpunct angeben, und der Farbstoff, der hartnäckig mit dem Cholesterin der Mohrrübe verbunden bleibt und den Lösungen folgt, den Schmelzpunct verändern muss; diejenige in Betreff der Chlorsubstitution, dass das Cholesterin nach den Angaben von Schwendler und Meissner auch Substitutionsproducte mit geringerem Chlorgehalt bildet; und der dritte Punct endlich dadurch, dass das Cholesterin Hydrate bildet, die leicht ihr Wasser verlieren. Ueber alle diese Puncte mögen ausführlichere Veröffentlichungen vorbehalten bleiben. Die Differenzen in den Reactionen beider Körper beruhen darauf, dass der rothe Farbstoff, der den Krystallen anhaftet, seinerseits selbst Reactionen hervorruft, von denen eben die mit concentrirter Schwefelsäure am meisten auffällt. Das sogenannte Hydrocarotin ist allem Anscheine nach wasserhaltiges Cholesterin, das frei von Farbstoff erhalten wurde.

Als die Beobachtungen über das sogenannte Carotin veröffentlicht wurden, war die Entdeckung Beneke's unbekannt, dass Cholesterin in den Pflanzen vorkommt, eine Entdeckung, die sich durch fernere Untersuchungen immer mehr bestätigt hat. Cholesterin ist höchst wahrscheinlich auch in den weissen Mohrrüben und in deren Samen enthalten. Behandelt man gepulverte Samen der weissen Mohrrübe oder weisse Mohrrüben selbst eben so wie rothe behufs der Carotindarstellung, so erhält man beim Verdunsten des Lösungsmittels einen fettartigen Rückstand, der alle Reactionen des Cholesterins zeigt. Schwefelsäure färbt ihn lebhaft roth, Jodglycerin oder Schwefelsäure und Jod oder Chlorzinkjodlösung, endlich

Eisenchlorid und Salzsäure färben ihn blau oder bei weniger starker Einwirkung schmutziggrün.

Die gelben Sorten der Mohrrübe, eben so behandelt, liefern ebenfalls einen fettartigen Rückstand, der die Reactionen des Cholesterins giebt.

Mit dem Mikroskop konnten in den Schnitten der weissen und gelben Sorten keine weissen Krystalle beobachtet werden.

Erklärung der Figuren.

Tafel I.

Figur 1. Querschnitt durch eine keimende Mohrrübe; *m* der zwischen den beiden Gefässbündeln liegende primäre Zellenstrang; *pm* der primäre Markstrahl zwischen den primären engen Spiralgefässen und den daran anschliessenden weiteren, später gebildeten, porös-spiralig verdickten Gefässen.

Figur 2. Ein etwas älterer Querschnitt mit abgehender Seitenwurzel, *m* das weite Gefäss, welches statt der ursprünglichen Zellenreihe sich gebildet hat; *g*—*g* das durch die Bildung des Gefässes *m* hergestellte Gefässband; *w* eine von dem centralen Bündel abgehende Wurzelfaser.

Figur 3. Querschnitt in natürlicher Grösse von einer wilden Mohrrübe nach ihrer ersten Vegetationsperiode.

Figur 4. Derselbe vergrössert; *a* centraler markartig parenchymatischer Cylinder; *b* eigentlicher Holzcylinder mit spindelförmigen Holzzellen; *c* dünner Cambiumring; *d* secundäre Rinde mit den in sie verlaufenden Markstrahlen; *e* primäre Rinde; *f* Kork.

Figur 5. Querschnitt durch eine zweijährige wilde Mohrrübe. *a* centrales parenchymatisches Holz mit scheinbar unregelmässig gestellten Gefässen; man bemerkt jedoch deutlich die Sonderung in zwei Gruppen durch den primären Markstrahl; *b* das eigentliche Holz aus spindelförmigen Holzzellen und zum Theil

radial geordneten Gefässen; *c* das aus dem Cambium entstandene dünnwandige Parenchym; *d* die secundäre Rinde mit grossen, durch Resorption des Zellgewebes entstandenen Lücken; *e* primäre Rinde; *f* der Kork.

Figur 6. Längsschnitt, entsprechend dem Querschnitt 5. *a* das vertical gestreckte Parenchym des markartigen Holzes mit zerstreut stehenden porös-spiraligen Gefässen. Die in der Zeichnung sichtbaren Querwände in den Gefässen sind nur die Ueberreste der Querwandungen von den die Gefässe bildenden Zellen; *b* der Holzkörper mit spindelförmigen Holzzellen und einem Theil der nach der secundären Rinde verlaufenden Markstrahlen; *c* das zu langgestrecktem dünnwandigem Parenchym gewordene Cambium; *d* secundäre Rinde mit ihren, dem Verlaufe der Milchsaftgefässe folgenden Resorptionsstellen; *e* die primäre Rinde; *f* der Kork.

Figur 7. Querschnitt in natürlicher Grösse von der allerkürzesten holländischen Mistbeetcarotte, die zum Vergleich mit Fig. 3 und 4 zeigt, auf welches Minimum der Holzcylinder *b* bei den bestcultivirten Sorten reducirt ist und zu welcher Grösse das markähnliche parenchymatische Holz *a* und die secundäre Rinde *d* entwickelt sind.

Figur 8. Ein Stück von Fig. 7 vergrössert.

Tafel II.

Figur 1. Querschnitt durch eine zweijährige cultivirte Mohrrübe (Berliner Mohrrübe). Die Gewebepartien sind dieselben wie Taf. I. Fig. 3 und 4, nur ist die Grösse der Ausdehnung der einzelnen Partien eine andere.

Figur 2. Derselbe Querschnitt vergrössert; *b* der dünne Holzring.

Figur 3 und 4. Vergrösserter Querschnitt durch eine zweijährige cultivirte Mohrrübe. *a* das grosszellige, dünnwandige, markähnliche Parenchym mit zerstreut stehenden Gefässen; *b* der dünne Holzring, welcher mehrfach geringer an Ausdehnung als *a* (was bei der wilden

umgekehrt der Fall ist); *c* das aus dem Cambiumgewebe entstandene dünnwandige Parenchym; *d* die sehr ausgedehnte secundäre Rinde mit den ausmündenden Markstrahlen *m*; *e* die primäre Rinde; *f* die Korkschichten.

Figur 5 und 6. Längsschnitt zu Fig. 3 und 4, entsprechend dem Längsschnitt Taf. I. Fig. 6.

Figur 7. Holzzellen, aus denen der Holzkörper *b* Taf. I. Fig. 6 zusammengesetzt ist; *b* ein porös-spiralig verdicktes Gefäss der Länge nach durchschnitten zeigt, dass die Scheidewände der dasselbe ursprünglich zusammensetzenden Zellen einfach durchbrochen, nur noch als Ringe existiren.

Ueber das Vorkommen von Harnsäure in einer Leiche;

von

R. Bender in Coblenz.

Eine Leiche, seit zwei Monaten beerdigt, wurde auf gerichtliche Veranlassung wieder ausgegraben, weil ein Verdacht vorhanden war, dass die betreffende Person in Folge einer Vergiftung ums Leben gekommen sei. In Folge dessen wurde, nach vorhergegangener Obduction, eine Untersuchung der Intestina und Contenta auf nachweisbare Gifte vorgenommen, welche indess ein negatives Resultat ergab.

Die innern Organe der Leiche waren, mit wenigen Ausnahmen, noch gut erhalten; die Oberflächen des Gesichts, des Magens und der Leber boten dagegen die auffallende Erscheinung dar, dass eine Menge kleiner weisser Flecke darauf befindlich waren. Bei der Untersuchung derselben durch das Mikroskop zeigten sich grösstentheils amorphe Körperchen, nur hier und da platte Tafeln, an die sogen. Wetzsteinformen erinnernd, meistens gelb gefärbt. Noch mehr trat die Form der Krystalle hervor, als das Object in Kalilauge gelöst und

Essigsäure zugesetzt wurde. Dieses deutete mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart der Harnsäure, besonders da jetzt auch die charakteristischen Formen von harnsaurem Natron zu erkennen waren. Die weissen Körperchen, welche nur die Grösse einer halben Linie erreichten, liessen sich nur mit Mühe mit Hülfe von Nadeln von der Oberhaut der betreffenden Organe entfernen.

Für sich auf Platinblech erhitzt, entwickelte sich der charakteristische Geruch nach den Zersetzungsproducten der Harnsäure, Ammoniak wurde frei und eine braunschwarze Kohle blieb zurück. In Wasser löste sich die Substanz nur schwierig, etwas leichter in siedendem Wasser; die Auflösung übte auf Lackmuspapier keine Reaction aus. Kohlensaure und essigsaure Kaliflüssigkeit löste die Körnchen leicht auf, ebenso verdünnte Salpetersäure. Letztere Auflösung wurde zur Trockne abgedampft und färbte sich die Flüssigkeit anfangs gelb; später blieb ein rother amorpher Rückstand, der bei Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit purpurroth wurde (Murexid); diese Masse mit etwas Kaliflüssigkeit befeuchtet, wurde schön purpurblau gefärbt. Es konnte nach dieser Reaction die fragliche Substanz nur Harnsäure sein.

Ebenso wie der Harnstoff ein sehr allgemeines Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger Materien ist, so scheint auch in vorliegendem Falle die Harnsäure als Product der Verwesung sich erzeugt zu haben.

Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

Apparat zur Darstellung der sublimirten Benzoësäure;

von

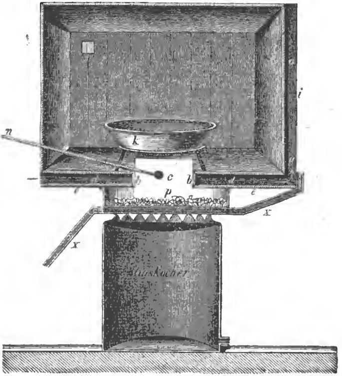
W. Brauns, Stud. pharm.

Die verschiedenartigen besseren Methoden der Darstellung der sublimirten Benzoësäure bezwecken vorzüglich, die Sublimation bei constanter, nicht allzu hoher Temperatur vor sich gehen zu lassen und das Aufnahmegefäss so viel als möglich abzukühlen. Die Mohr'sche Methode, die auch von der preussischen Pharmakopöe adoptirt ist, leidet an dem Mangel, dass der Benzoësäuredampf Papier durchdringen muss, wenn die Säure sich in dem Raume absetzen soll, worin man sie sammelt. Dies erfordert viel Zeit und dadurch unnützen Brennmaterial-, also auch Geldverbrauch. Die andere Methode von Mohr, welche er in seinem Commentar zur preuss. Pharmakopöe beschreibt und bei der dieser Mangel vermieden ist, fällt in den andern Fehler, dass die schweren Dämpfe der Benzoësäure sehr hoch zu steigen genöthigt sind, um in den Verdichtungsraum zu gelangen. Dies ist ausserdem noch durch die verhältnissmässig geringe Weite der Ausströmöffnung erschwert.

Diese Mängel vermeidet schon besser der Apparat von Wittstock, den Matekowitz (*dies. Archiv, Bd. 66. S. 276*), freilich etwas unklar, beschreibt. Von Wittstock rührt die Anwendung eines doppelten Bodens des Condensations-Apparats zur besseren Abkühlung der in demselben niederfallenden Benzoësäure her. Diese wird aber durch zwei seitliche Löcher, welche dem Zwischenraum zwischen diesen beiden Böden kalte Luft zuführen sollen, nur unvollkommen erreicht.

Nebenstehende Zeichnung giebt den senkrechten Durchschnitt eines Apparats zur Benzoësäuregewinnung, vermittelst dessen, was Qualität wie Quantität anbelangt,

sehr gute Resultate erzielt wurden, und dürfte dieser Apparat zur Bereitung sowohl kleiner Mengen, als auch grösserer Quantitäten zu empfehlen sein.



Derselbe besteht aus einer dünnwandigen, 12″ hohen, 16—18″ breiten und 12″ tiefen Holzkiste; in der Mitte des Bodens befindet sich ein viereckiges Loch *C* von 5″ Durchmesser, welches durch 1″ lange Seitenwände *b* mit einem zweiten Boden *e* zusammenhängt. Dieser zweite Boden ist mit dem eigentlichen Boden der Kiste ausserdem noch an den Breitseiten durch Holzleisten *d* dicht verbunden. Auf der rechten Seite ragt der äussere Boden *e* etwa $^3/_4$″ hervor und trägt auf beiden Seiten mit der Kiste fest verbunden $^3/_4$″ breite Leisten *g*, diese beiden Leisten werden nun mit dem äussern Doppelboden *e* durch ein dünnes Blech *i* verbunden, so dass der mit

der Atmosphäre in Verbindung stehende Luftraum zwischen den Doppelböden mit dem zwischen diesem Blech und der Wand des Condensationsraumes communicirt. Innerhalb der Kiste wird über die viereckige Oeffnung *C* ein gläserner Dreifuss gestellt und hierauf eine Porcellanschale *k* von 10″ Durchmesser, um zu verhindern, dass die am Deckel der Kiste sich ansetzenden Krystalle in den Benzoëgrapen *p* zurückfallen. Ungefähr 1½″ über dem oberen Boden der Kiste wird ein Thermometer *n* schräg hineingesteckt, damit dasselbe auf der Wand der viereckigen Oeffnung *C* aufliegend, die Temperatur 1½″ über dem Benzoëharze angebe. Um den Gang der Operation genau zu beobachten, sind in den zwei langen senkrechten Wänden des Condensationsraumes zwei kleine viereckige Luken angebracht, die durch angeklebte Glasscheiben geschlossen sind. Zur Aufnahme des grob zerkleinerten Benzoëharzes dient ein flacher, 10′ im Durchmesser haltender Grapen von Eisenblech *p*, welcher unterhalb der viereckigen Oeffnung *C* vermittelst Papierstreifen an den Boden *e* angeklebt wird. Die Benzoë wird flach ½″ hoch ungefähr in dem Grapen ausgebreitet.

Dieser Grapen steht in einem Sandbade, welches wie folgt hergestellt ist. Ueber einen Gasofen legt man ein 1½′ breites Eisenblech *X*, welches in der Mitte oberhalb des Gaskochers horizontal, links, wo die Luft in den Doppelboden einströmt, nach unten geneigt ist, rechts ist es schräg nach oben zu gebogen, damit es circa 1″ über den Anfang der Blechwand *i* hervorrage. Hierdurch wird bewirkt, dass bei Anwendung des Apparates die Blechwand *i* erwärmt wird, diese giebt aber schnell die Wärme an die Luft zwischen derselben und der Kistenwand ab; diese Luft, hierdurch leichter gemacht, steigt in die Höhe und saugt kalte Luft nach, die unter dem Kistenboden fortstreichend, diesen abkühlt. Das oben erwähnte Blech *X* wird mit Sand bedeckt und auf diesen der Benzoëgrapen gestellt in der Weise, wie die Zeichnung es andeutet.

Bei Anwendung dieses Apparates ist es möglich, die Wärme constant zu erhalten und die Operation genau zu controliren. Mehrfache Beobachtungen bei der Bereitung haben gezeigt, dass, als das über der Benzoë angebrachte Thermometer *n* 100^0 anzeigte, die Operation am besten von Statten ging; bei einer Steigerung bis 125^0 fand sich ein wenig geschmolzene Säure vor. Es wurden bei ersterer Temperatur mit diesem Apparate innerhalb 3—4 Stunden durchschnittlich 10$^1/_2$—11 Procent tadelfreier, glänzend weisser grossblätteriger Säure erzielt. Wenn Wittstock, wie Matekowitz anführt, 20 bis 22, ja selbst 25 Procent Benzoësäure erhielt, so kann dies nur durch Anwendung einer vorzüglichen Benzoë bedingt sein.

Um nachzuweisen, dass aus dem angewendeten Harze möglichst viel Benzoësäure auf trocknem Wege gewonnen worden war, wurde der Rückstand zur gänzlichen Erschöpfung auf nassem Wege behandelt und zwar wurde derselbe in zwei gleiche Theile getheilt. Bei der einen Hälfte wurde die Vorschrift der preussischen Pharmakopöe zur Bereitung der krystallisirten Benzoësäure angewendet. Die andere Hälfte wurde mit Alkohol digerirt, dann in demselben Verhältniss wie die erste Hälfte mit Aetzkalk gekocht und nachher mit Salzsäure gefällt. Die Extraction mit Alkohol zeigte sich unvortheilhaft, da die gefällte Säure grau war und erst mit Thierkohle entfärbt werden musste, während die nach der andern Vorschrift gewonnene kaum der Umkrystallisation bedurfte. Hinsichtlich der Quantität lieferten beide Versuche nahe gleiche Resultate, und zwar wurde im Ganzen nur noch 1 Proc. krystallisirte Benzoësäure aus dem Rückstande erhalten.

Halle, den 3. Februar 1866.

Notizen zu Volksheilmitteln im Orient;

von

Dr. X. Landerer.

Zur Heilung der Pustula maligna haleppensis.

Aus pathologischen Werken ist bekannt, dass das Aleppische Zeichen, *Herpes aleppicus*, in Halepp zu Hause ist und diese Krankeit soll fast alle in Aleppo (Chalep auf Arabisch genannt) längere Zeit sich aufhaltenden Menschen und noch mehr die Einheimischen selbst befallen. Es ist höchst selten, dass es Menschen giebt, die dieses *Signum Haleppense* nicht an sich tragen, und zwar entweder auf dem Arme, auf der Stirn oder auf der Nase. Diese Pustel entsteht gewöhnlich im Gesichte und bildet nach einigen Monaten eine Kruste mit zurücklassender entstellender Narbe. Das Geschwür ist im Anfange eine nagelgrosse rothe Pustel, die fieberlos verläuft. Die Eingeborenen schreiben diese Krankheit dem Trinkwasser zu, jedoch das Trinkwasser von Chalep, das ich vor Jahren untersuchte, ist sehr gut und rein zu nennen; der Grund dieses Leidens liegt in andern Einflüssen, in einem *Contagium sui generis*, das sich von den Patienten auf Andere zu übertragen scheint. Um diese Pustel nicht zu bekommen, kann man nichts thun; das Beste ist, mit solchen Leuten, die damit behaftet sind, nicht in Berührung zu kommen.

Um die Schmerzen zu lindern, die der Patient beim Erscheinen der Pustel fühlt, machen die Eingeborenen aus Indigo eine Salbe, mit welcher sie die Pustel bestreichen, und diese Methode wird wiederholt, bis Schorfbildung eintritt. Auch innerlich nehmen die von der Pustel befallenen Araber Indigo, ferner Absude von *Marrubium, Cichorium* und *Convolvulus.*

In Folge dieser Pustelkrankheit soll Niemand sterben, es sei denn, dass derselbe ganz vernachlässigt wird.

Notiz über die Gewinnung des Bleies aus den bleihaltigen Schlacken im Laurion-Gebirge;

von

Demselben.

Diese schönen metallurgischen Arbeiten, welche ich zu sehen Gelegenheit hatte, erfreuten mich sehr; denn es ist ganz anders, eine Sache sehen oder nur darüber lesen. Das Blei fliesst gleich einem Strome aus den Schmelzöfen, die Schlacke, die sich bildet und aus den Oefen strömt, gleicht dem Lavastrome des Vesuvs im kleinen Massstabe. Das ausgeschmolzene Blei, das sich in einer Grube in der Nähe des Ofens sammelt, wird mit Kalk durchgearbeitet, um es glänzender zu machen, d. h. um dadurch das Bleioxyd, das sich bildete, abzuscheiden. Das geschmolzene Blei wird in Formen gegossen, in denen es erkaltet. Ich machte Versuche, um das Blei daraus krystallinisch zu erhalten, gleich dem Wismuth, und hoffe zu einem glücklichen und schönen Resultate zu kommen, denn ich glaube, dass das Blei auf diese Weise krystallinisch zu erhalten ist. Bis jetzt wurden schon gegen 700,000 Okken Blei gewonnen und der reine Gewinn bis zum Ende der Ausschmelzung soll sich auf 40 bis 50 Millionen Drachmen herausstellen.

II. Monatsbericht.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure.

Es gelingt nicht, die ganze Menge des Phosphors zu verflüchtigen, wenn man ein Gemenge von Kohle, Kieselsäure und phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Magnesia oder phosphorsaurer Thonerde zur Weissgluth erhitzt. Bei Anwendung eines reducirenden Gases anstatt der Kohle ist aber die Einwirkung vollständig, in der Voraussetzung, dass die Mischung der Kieselsäure mit dem Phosphat eine innige war. Th. Schlösing erreicht solches, indem er das Phosphat in möglichst wenig Salpetersäure löst, die Kieselsäure in die warme Flüssigkeit thut und sich davon vollsaugen lässt. Da der Phosphor das Platin angreift, das aus dem Phosphate entstandene Silicat aber zur Bestimmung der darin enthaltenen Erde dienen muss und daher mit Porcellan nicht in Berührung kommen darf, so wendet Schlösing ein Kohlenschiffchen an, und glüht dieses in einer Porcellanröhre. Ein solches Schiffchen stellt der Verf. auf folgende Weise dar: In einer Röhre von Filtrirpapier wird ein Brei aus gepulverter Zuckerkohle und Zuckerwasser gegossen und nach einigen Secunden das an dem Papiere nicht haftende entfernt; hierauf wird getrocknet und bis zur Rothgluth erhitzt. Die so erhaltene Röhre wird dann in zwei Halbcylinder geschnitten und schliesslich werden die offenen Enden derselben verschlossen.

Als reducirendes Gas hat sich Kohlenoxyd am brauchbarsten erwiesen. Man muss es trocken anwenden, da der Phosphor in der Rothglühhitze das Wasser zersetzt, auch darf es keine Kohlensäure enthalten, um nicht an reducirender Kraft zu verlieren. Hiermit ausgeführte Versuche ergaben befriedigende Resultate: a) phosphorsaure Magnesia, b) phosphorsaure Thonerde (Gew.-Verlust: gef.: a) 0,0635, b) 0,123; die Mischungen enthielten: a) 0,062, b) 0,124). Hierbei wurde der ausgetriebene Phosphor nur durch den Gewichtverlust, welchen die Masse erlitt, bestimmt. Zur directen Bestimmung des Phosphors empfiehlt Schlösing die Porcellanröhre mit einer silbernen

zu verbinden, diese mit metallischem Kupfer zu füllen und zu dunkler Rothgluth zu erhitzen. Das Silber wird nicht angegriffen, und das Kupfer absorbirt den Phosphor vollständig. Oder, um eine bestimmte chemische Verbindung zu erhalten, soll man den Gasstrom in eine Kugelröhre leiten, welche eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd enthält. Der Phosphor condensirt sich hier vollständig zu schwarzem Phosphorsilber und Phosphat, welches durch die freigewordene Salpetersäure in Lösung erhalten wird. Die Kugelröhre muss man in einem Wasserbade erhitzen. Man dampft die Silberlösung aus der Kugelröhre in einer Porcellanschale zur Trockne; der Rückstand in der Kugelröhre wird durch heisse Salpetersäure in Phosphat verwandelt, zur Trockne gedampft und zum Schmelzen erhitzt, bis sich keine sauren Dämpfe mehr entwickeln. Unter diesen Umständen erhält man ein Salz mit 3 Aeq. Silber. Man wäscht es auf dem Filter, trocknet und wägt. (*Compt. rend. — Chem. Centrbl. 1865. 21.*) *B.*

Ueber die Darstellung einiger krystallisirter phosphorsaurer und arsensaurer Salze.

Die in Metallsalzlösungen durch phosphorsaures Natron oder Ammoniak hervorgebrachten Niederschläge sind bekanntlich amorph, eben so bekannt ist die rasche Umwandlung der betreffenden Magnesia und Kobaltverbindungen aus amorphen in krystallisirte Salze; H. Debray theilt nun mit, dass diese letztere Umwandlung weit häufiger sei, als man bisher annahm. Er erklärt die Erscheinung aus dem Umstande, dass die Niederschläge in den sauren, alkalischen oder salzhaltigen Flüssigkeiten, in denen sie sich bilden, nicht völlig unlöslich sind, und dass bei Erniedrigung der Temperatur ihre Löslichkeit sich vermindern, ein Theil davon auskrystallisiren muss, bei erhöhter Temperatur hingegen der amorphe Niederschlag sich leichter löst, als die gebildeten Krystalle. Durch einen wenn auch noch so geringen Wechsel der Temperatur kann also nach und nach der amorphe Niederschlag in einen krystallinischen verwandelt werden. Der hierbei stattfindende Vorgang ist demjenigen analog, den Deville vor einiger Zeit an amorphen, in einem schwachen Chlorwasserstoffgasstrome erhitzten Oxyden beobachtete, die gleichfalls krystallinisch wurden, indem sich zuerst ein Chlorür und Wasser bildete, welches letztere dann das

Oxyd und zwar in krystallinischem, von der Säure schwerer angreifbaren Zustande reproducirte. Speciell führt Debray an:

1) Salze aus der Magnesiagruppe mit überschüssigem Ammonium-Phosphat. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man binnen wenigen Tagen aus Magnesia, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan und Eisen, ammoniakalische Phosphate, von der allgemeinen Formel $2\,RO, H^4NO, PO^5 + nHO$, wo n bei den drei ersten gleich 12, bei den übrigen gleich 2 ist; bei ungefähr 80⁰ wird n durchgängig gleich 2, mit Ausnahme des Zinks, dessen Formel $2\,ZnO, H^4NO, PO^5$ ist. Die in der Kälte gebildeten Magnesia-, Nickel- und Kobalt-Verbindungen müssen als Doppelsalze nach der allgemeinen Formel $2\,(3\,RO, PO^5) + 3\,(2\,H^4NO, HO, PO^5) + 36\,HO$ angesehen werden, da siedendes Wasser sie in dreibasisch phosphorsaures Metallsalz und phosphorsaures Ammoniak zerlegt, was bei den Phosphaten mit 2 Aeq. Hydratwasser nicht der Fall ist. Das phosphorsaure Ammoniak zerlegt sich seinerseits wieder in Ammoniak und saures phosphorsaures Ammoniak. Doch ist diese Zersetzung unvollständig, und so haben die durch Zersetzung der 12 Aeq. HO haltenden Phosphate durch siedendes Wasser entstandenen dreibasisch-phosphorsaure Magnesia-, Kobalt- und Nickelsalze keine genau bestimmbare Zusammensetzung, sie sind stets etwas ammoniakhaltig.

Phosphorsaures Kobaltoxydulammoniak verwandelt sich in einer sauren concentrirten Lösung von phosphorsaurem Ammoniak in rosenrothe unlösliche Krystalle von der Zusammensetzung $CoO, H^4NO, HO, PO^5 + 4\,HO$. Analog verhält sich das phosphorsaure Eisenoxyd.

2) Salze der Magnesiagruppe im Ueberschusse und phosphorsaures und arsensaures Ammoniak. Hier sind die Producte, die kein Ammoniak mehr enthalten, je nach der Temperatur verschieden. So giebt Mangan ein sehr schön krystallisirtes Phosphat $2\,MnO, HO, PO^5 + 6\,HO$, bei 100⁰ hingegen ein ebenfalls krystallisirtes dreibasisches Phosphat $3\,MnO, PO^5 + 3\,HO$. Das letztere könnte man der Krystallform wegen als eisenfreien Hureaulit ansehen.

Die Niederschläge mit arsensaurem Ammoniak verwandeln sich erst bei einer mehre Wochen andauernden Erhitzung auf 100⁰ in Krystalle, deren Zusammensetzung beim Zink der Formel $2\,ZnO, HO, AsO^5 + 2\,HO$ entspricht.

3) Salze der Magnesiagruppe mit überschüssigem phosphorsauren Natron. Verschieden ist das Product je nach

den Salzen, indem es z. B. für das Magnesiaphosphat die Zusammensetzung $2\,MgO, HO, PO^5 + 14\,HO$; für das Zinkphosphat $3\,ZnO, PO^5 + 4\,HO$; für das Eisenphosphat $3\,FeO, PO^5 + 8\,HO$ hat. Dieses letztere ist dem *Vivianit* vollständig ähnlich. Phosphorsaures Kobaltoxydulnatron $= 3\,CoO, PO^5 + 2\,NaO, HO, PO^5 + 8\,HO$. (*Compt. rend. T. 59.*)

Bringt man in eine gesättigte Salzlösung zwei Krystalle desselben Salzes, von den Gewichten P und P', so verringern sich dieselben bei erhöhter Temperatur um das Gewicht p und p', fällt aber die Temperatur nun wieder und kommt auf ihr erstes Maass zurück, so ist das Gewicht eines jeden Krystalls nicht gleich dem ursprünglichen. Das Gesetz der Ab- und Zunahme der Grösse von Krystallen begründet Debray folgendermasssen:

Die Verhältnisse der aufgelösten Theile sind für die Krystalle $\frac{p}{P}$ und $\frac{p'}{P'}$; das Gewicht der Krystalle ist den Cuben ihrer Dimensionen proportional (r^3 und r'^3), auf der anderen Seite werden p und p' mit der Oberfläche der Krystalle wachsen, werden also den Quadraten ihrer Dimensionen r^2 und r'^2 proportional sein, man wird also für $\frac{p}{P}$ und $\frac{p'}{P'}$ $\frac{r^2}{r^3}$ und $\frac{r'^2}{r'^3}$ oder $\frac{1}{r}$ und $\frac{1}{r'}$ setzen können, die aufgelösten Mengen werden also den Lineardimensionen umgekehrt proportional sein, d. h. beim Auflösen zweier Krystalle verliert der kleinere einen um so grösseren Bruchtheil seiner Masse je kleiner seine Kanten sind. Aus denselben Gründen wird beim Wiedererkalten der Lösung der Krystall um so schneller sich vergrössern, je bedeutender sein Volum ist. Hieraus folgt, dass wenn man zwei Krystalle in eine gesättigte Lösung desselben Salzes von wechselnder Temperatur bringt, dieselben sich zu einem einzigen Krystall bei gleichmässiger Concentration der Flüssigkeit, umzubilden streben werden.

Deville hat auf diese Weise Chlorsilber aus verdünnter Salzsäure, die davon bei 100° 0,0059 ihres Gewichts löst, krystallisirt erhalten.

Es ist leicht einzusehen, wie diese Ansicht auch zur Erklärung der krystallinischen Structur der aus Mineralwässern entstandenen Niederschläge und Gänge dienen kann. (*Compt. rend. T. 59. p. 40. — Chem. Centrbl. 1865. 67.*)

B.

Ueber den Diamant.

Göppert beschäftigt sich seit Jahren consequent mit rastloser Sorgfalt und unter zum Theil sehr namhaften Opfern mit dem Diamanten. Derselbe hat neuerdings wieder unter dem so einfachen als erschöpfenden Titel: „Ueber die organische Natur des Diamanten," eine höchst beachtenswerthe Schrift über diesen interessanten Gegenstand veröffentlicht. Es wird in ihr des Weiteren dargelegt, dass der Diamant kein Erzeugniss plutonischer Thätigkeit sein könne, denn er werde schwarz, sobald man ihn einem hohen Grade von Hitze aussetze. Göppert entwickelt hierauf seine Gründe für die Hypothese eines neptunischen Ursprungs des Diamanten und dass derselbe sich sogar in einer gewissen Zeit in einem weichen Zustande befunden haben müsse, indem nicht nur einzelne dieser Edelsteine auf ihrer Oberfläche Eindrücke von Sandkörnern und anderen Krystallen zeigen, sondern dass sie auch gleich andern Krystallen gewisse fremde Körper in sich einschliessen, Keime von Pilzen, selbst vegetabilische Fasern einer ausgebildetern Organisation. Wenn die Schlussfolgerungen Göppert's als gültig angenommen werden, wie sie die Ansichten Newton's, Brewster's und Liebig's bestätigen und ergänzen, so scheinen die Diamanten das Erzeugniss einer Zersetzung vegetabilischer Stoffe zu sein. (*Schles. Ztg. — Magd. Ztg. 1865. 256.*) *B.*

Der Kohlenvorrath der Erde.

Bei der durch Ausbreitung der Dampfkraft und Abnahme des Holzes als Heizungsmaterial stark gesteigerten Consumtion der Steinkohlen interessirt es gewiss, einen Ueberblick zu gewinnen über die noch vorhandenen Steinkohlenschätze der Erde. Die grössten Steinkohlen-Becken Europas sind das im Süden von Wales in England, welches 4 geographische Meilen breit und 20 Meilen lang ist, ferner das belgische Becken, das sich von Aachen bis nach Valenciennes ausbreitet, das in der Pfalz zwischen Saarbrück und Kreuznach, welches 3 bis $5^1/_4$ Meilen breit und 15 Meilen lang ist. Aber das grösste dieser europäischen Becken verschwindet ganz, wenn man sie mit denjenigen vergleicht, welche in Nordamerika vorkommen. Das ausgedehnteste der nordamerikanischen Becken ist dasjenige, welches in einiger Entfernung südwestlich vom See Erie seinen Anfang nimmt und sich über

die Staaten Pennsylvanien, Virginien, Kentucky, Tennessee, bis an den Fluss Tennessee fortsetzt. Es trägt den Namen Apalachsches Kohlenfeld, hat eine Breite von 37 und eine Länge von 130 geographischen Meilen, während die Oberfläche 2800 geographische Quadratmeilen einnimmt. Um weniges kleiner sind die Becken von Illinois, von Canada und Michigan. Um eine Vorstellung zu geben von der ungeheuren Quantität Pflanzenstoff, welche in diesen Steinkohlenbecken aufgehäuft ist, mag das Folgende dienen. In dem so eben erwähnten Saarbrückschen Becken haben die Steinkohlenschichten eine Dicke von 1 Centim. bis zu 14 Fuss. Die Zahl der dickeren Schichten, welche die Mühe der Bearbeitung lohnen, beträgt 130 und ihre ganze Dicke zusammengenommen 375 Fuss. Nach der Berechnung von Dechen enthält allein der zwischen Saar und Blies auf preussischem Gebiet liegende Theil die ungeheure Masse von ungefähr 825,180 Mill. Centner Steinkohlen, so dass, wenn, wie jetzt geschieht, jährlich 9 Mill. Centner davon verbrannt werden, man dort noch für 90,000 Jahre einen hinreichenden Vorrath hat. Dies Beispiel mag zugleich zur Beruhigung für Diejenigen dienen, welche befürchten möchten, dass dies Brennmaterial, welches ein so mächtiger Hebel der Industrie ist, ja bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Bildung fast unentbehrlich genannt werden kann, in einiger Zeit erschöpft werden könnte. Nach v. Carnall ist die jährliche Production von Steinkohlen über die ganze Erde ungefähr 2000 Mill. Centner, die an den Kohlenminen selbst einen Werth von mehr als 240 Mill. Thaler haben. Durch den Transport steigt dieser Werth auf mindestens 360 Mill. Thaler, was viel mehr beträgt, als der Werth alles Goldes und Silbers, das jährlich auf der ganzen Erde gewonnen wird. Die Zahl der Arbeiter in den sämmtlichen Kohlenminen kann auf 600,000 geschätzt werden, und rechnet man dazu die Frauen und Kinder, dann finden dadurch $2^1/_2$ Mill. Menschen ihren Lebensunterhalt. Die Ausdehnung des Kohlengebirges über die ganze Erde kann auf wenigstens 8000 geographische Quadratmeilen gesetzt werden, also $^1/_3$ Proc. der ganzen Oberfläche des Festlandes und der Inseln zusammengenommen. Rechnet man nur 48 Fuss für die mittlere Dicke der Kohlenlager, so giebt dies 16 Cubikmeilen feste Kohlenmasse. Da nun oben genannte 2000 Mill. Centner einen Raum von $2666^2/_3$ Cubikfuss füllen, wird eine Cubikmeile Kohlenmasse beim gegenwärtigen Gebrauch für 5000 Jahre und

16 Cubikmeilen also für 80,000 Jahre hinreichen. Berechnet man, wie viel Holz nöthig sein würde, um diese 16 Cubikmeilen Kohlenmasse zu bilden, so findet man, dass dazu die ganze Erdoberfläche, das Meer mit inbegriffen, mit einem 134jährigen Walde bedeckt sein müsste.
(A. D.)

Analysen frischer und zum Entfärben von Zuckersaft gebrauchter Knochenkohle.

Die frische Knochenkohle enthält nach E. Monier (*Compt. rend. T. 59.*) vor dem Gebrauch gewöhnlich 4—5 Procent kohlensauren Kalk und in dem Zustande, in welchem sie den grössten Theil ihrer entfärbenden Kraft verloren hat, 12—16 Proc. dieses Salzes, welches die Kohle aus dem Syrup aufnimmt.

Folgende Veränderungen zeigen sich durch den Gebrauch der Kohle:

Kohlensaurer Kalk........	5,10	16,00
Phosphate....................	81,00	75,50
Kieselsäure, Schwefelsäure, Kali, Chlornatrium	3,40	4,50
Stickstoffhaltige Kohle.........	10,50	4,00
	100,00.	100,00.

Diese Fähigkeit der Kohle, kohlensauren Kalk aufzunehmen, ist bekanntlich zum Geniessbarmachen der natürlichen Wässer angewendet worden.

Bei jeder Wiederbelebung verliert die Kohle an Kohlenstoff, also an entfärbenden Bestandtheil. Die Menge der stickstoffhaltigen Kohle kann nach mehreren Wiederbelebungen von 10 Proc. bis auf 4 oder 5 herabsinken.

Zur schnellen Bestimmung des organischen Theils einer Knochenkohle erhitzt Monier die Kohle zuerst auf 140°, der Gewichtsverlust giebt die Menge des Wassers an; dann glüht er bei Rothglühitze, befeuchtet den Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak und trocknet bei 300°. Der nunmehr erhaltene Gewichtsverlust giebt das active Princip der Knochenkohle, die Stickstoffkohle. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 95. 1.*) *B.*

Ueber Beane's Verfahren zum Wiederbeleben der Knochenkohle; von H. Medlock in London.

Bekanntlich entfärben die Kohlen um so weniger, je mehr die Poren mit Kalk verstopft sind. Beane fand nun,

dass die Entfernung des Kalkes am leichtesten dadurch geschieht, dass man vollkommen trockene und heisse Knochenkohle mit trockenem salzsaurem Gase in Berührung bringt. Dies wird mit grosser Begierde und in beträchtlicher Menge absorbirt, das Gas verbindet sich mit dem Kalk und verwandelt ihn in lösliches Chlorcalcium. Nachdem die Kohle mit salzsaurem Gase behandelt ist, wird eine Portion unbehandelter Kohle mit derselben vermengt, das in den Poren der ersteren zurückgebliebene ungebundene Gas wird dann von der letzteren aufgenommen und das Ganze wird neutral. Man wäscht hierauf das Chlorcalcium aus, wozu nur einige Stunden erforderlich sind und glüht dann die Kohle in gewöhnlicher Weise. Dadurch wird

1) sämmtlicher Kalk aus den Poren entfernt, ohne den phosphorsauren Kalk anzugreifen;
2) die Entfärbungskraft der Kohle bis zu 100 Proc. erhöht und hierzu
3) kein kostspieliger Apparat erfordert.

In der grössten Zuckerfabrik in New-York (diejenige der HH. Havemeyer und Elder) wurde das Verfahren 6 Monate lang angewandt und dadurch nicht nur eine Ersparniss von 100 Proc. Knochenkohle, sondern auch eine grössere Zuckerausbeute und eine bessere Qualität erzielt. (*Chem. News. Febr. 1865. S. 76. — Dingl. Journ. Bd. 167. Heft 2. S. 158.*) *Bkb.*

Ueber einen Apparat, in den Kohlenbergwerken die Gegenwart von Kohlenwasserstoffgas zu erkennen.

Langjährige Beobachtungen über die mit der Kraft der Endosmose und Exosmose verbundenen Erscheinungen haben Herrn G. F. Ansell (einen Beamten der Londoner Münze) zu einer Entdeckung geführt, welche für Kohlenbergwerke eine grosse Bedeutung zu erlangen verspricht. Durch einen einfachen Apparat wird es möglich sein, die Gegenwart von Kohlenwasserstoff zu erkennen, ehe die Ansammlung des gefährlichen Gases Tod und Vernichtung droht. Der Apparat hat verschiedene Formen. In der einen Gestalt ist es ein dünner Kautschukball, welcher mit gewöhnlicher atmosphärischer Luft gefüllt und auf einem Stand befestigt ist. Auf dem Balle liegt, die Oberfläche um ein weniges eindrückend, der Arm eines Hebels auf, welcher mit einer Feder in Verbindung steht. Wird der eine Arm des Hebels irgend-

wie gehoben, so löst der andere Arm die Feder und eine von der letzteren bisher in Ruhe gehaltene Klingel oder Glocke setzt sich läutend in Bewegung. Dieser Apparat ist in ein Gefäss gestellt worden, welches nur 5 Proc. des gewöhnlichen Kohlengases enthielt, und die Erscheinungen der Endosmose traten sofort zu Tage. Das Gas dringt in den dünnen Kautschukball ein, erhebt den aufliegenden Hebel und die Klingel beginnt zu läuten. Experimente mit dem leichten Kohlenwasserstoffgas der Kohlenbergwerke haben das gleiche Resultat ergeben. Die kleine Vorrichtung, deren Herstellungskosten sehr gering sind, kann in jedem Platze angebracht werden und wird die Anwesenheit böser Luft, selbst wenn sie in noch so winziger Quantität vorhanden ist, früh genug anzeigen, damit der Gefahr vorgebeugt werden könne. Statt mit der Glocke kann die Feder auch, indem sie die Verbindung herstellt oder abbricht, mit einer elektrischen Batterie in Communication stehen und durch Leitungsdrähte das Signal der heranziehenden Gefahr zu dem Büreau oder irgend einer andern Localität über der Erde befördern. Eine andere Form des Apparats ist mehr dem Barometer ähnlich. Eine in Gestalt eines U gebogene Glasröhre, deren einer Arm mit einer dünnen Schicht von Graphit oder poröser Thonmasse geschlossen ist, enthält einige Zoll Quecksilber in ihrem unteren Theile. Sobald ein mit schwerem oder leichtem Kohlenwasserstoffgas gemischter Luftzug über die Graphit- oder Thonwand hinfährt, wird das Quecksilber in den einen Arm gedrückt, in dem andern folglich in die Höhe getrieben. Vermittelst ähnlicher Vorrichtung wie beim Radbarometer wird dadurch ein Zeiger auf einer Scheibe in Bewegung gesetzt, welcher den geschehenen Zutritt gefährlicher Gase aufs Genaueste anzeigt. Der Erfinder hat sich seine Apparate patentiren lassen. (*Ztgsnachr. v. 24. April 1865.*)

B.

Ueber die Bildung von Kohlensäure aus Braunkohlen beim Lagern derselben an der Luft.

Grundmann stellte sehr ausführliche Versuche über das Verwittern der Steinkohle beim Lagern in Haufen an der freien Luft und über die dadurch eintretenden Verluste an. Das Resultat war, dass das specifische Gewicht der Kohlen unverändert geblieben, der Gehalt an hygroskopischem Wasser etwas zugenommen und der Aschen-

gehalt bei neunmonatlicher Verwitterung sich bedeutend erhöht hatte, wobei sich ein Gewichtsverlust an Kohlenstoff um 58 Proc. als Maximum herausstellte. Es wurden viel gasförmige Producte gebildet und der Kohlenstoffgehalt nahm stärker ab, als der Wasserstoffgehalt. Stückkohle verwittert weniger als Kleinkohle und Erhöhung der Temperatur, wie atmosphärische Niederschläge begünstigten die Verwitterung.

Diese Angaben haben Varrentrapp zu sorgfältig controlirenden Versuchen veranlasst und glaubt derselbe, dass es ihm gelungen, die Frage derartig zu lösen, dass kein Zweifel mehr zulässig sei.

Sein Versuch erstreckte sich auf 1 Pfd. frisch aus der Erde entnommener, zu erbsengrossen Stücken zerbrochener Braunkohle von der Grube „Prinz Wilhelm“ im Braunschweigischen. Diese wurde in eine Flasche gethan und feuchte kohlensäurefreie Luft bei verschiedenen Temperaturen durch dieselbe und dann durch Barytwasser geleitet.

Es bildete sich nun zwar bei jeder Temperatur Kohlensäure, jedoch bei der gewöhnlichen nur in sehr geringer Menge, bei etwa 40° C. in 3 Wochen wurden 6 Grm. kohlensaurer Baryt erhalten, nach 44 Tagen hatten sich wieder 6 Grm. kohlensaurer Baryt gebildet, wogegen bei einer Temperatur von 15° C. in 42 Tagen sich nur $1\frac{1}{2}$ Gramme kohlensaurer Baryt ergaben.

In 9 Tagen bei 80—85° C. bildeten sich 7,9 Grm. des oft genannten kohlensauren Baryts. Die Flasche wurde nun im Oelbade 6 Stunden lang aus 110° C. und 6 Stunden auf 120° C. erhitzt, es destillirte fast alle Flüssigkeit über, und die Kohlensäurebildung war in diesen 12 Stunden sichtlich beträchtlicher als während 6 Wochen bei 40° C. Die Kohlen wurden nun mit ausgekochtem Wasser stark befeuchtet, über Nacht stehen gelassen und an den beiden folgenden Tagen in den ersten 8 Stunden auf 125° C., den zweiten eben so lange auf 135° C. erhitzt, wobei sich in 28 Stunden 21,3 Grm. kohlensaurer Baryt gebildet hatten. In 4 Stunden bildeten sich bei einer Erhitzung auf 140° C. 4,4 Grm. kohlensaurer Baryt. Mit aufgekochtem destillirten Wasser vollständig übergossen, blieben die Kohlen zwei Tage stehen. Dann wurde das Wasser durch Ablaufenlassen entfernt und eine Hitze von 140° C. in den Kohlen durch das Oelbad 4 Stunden lang erhalten. Das Resultat waren 4,5 Grm.

kohlensaurer Baryt, während etwa 1 Cubikfuss Luft durchgeleitet war.

An drei folgenden Tagen je 8 Stunden lang bei 140⁰ C. erhalten, ergab sich ein Absatz von 24 Grm. kohlensaurem Baryt.

Es folgten nun noch verschiedene ähnliche Versuche, und dieselben ergaben das Resultat, dass unter bestimmten Voraussetzungen die Oxydation des Kohlenstoffs sehr rasch und sehr weit gehen kann, wenn Kohlen in Wasser aufgehäuft sich erhitzen, und dass dazu nur eine Temperatur, weit entfernt von der Entzündungstemperatur erforderlich ist. Eine solche aber findet in Haufen vieler Kohlensorten gar nicht selten statt. Verfasser ist beschäftigt mit mehreren Versuchen über die Oxydation von Steinkohlen, Torf, Ackererde, Leinöl und reinem Kohlenstoff unter ähnlichen und abgeänderten Bedingungen und sehen wir dem Ergebniss mit Spannung entgegen.

Fest steht, dass Kohlen während ihrer Aufbewahrung in der That wohl unter bestimmten Verhältnissen die Hälfte ihres Kohlenstoffs in einem Monate und ohne Entzündung einbüssen können. (*Dingl. Journ. 2. Jan.-Heft. 1865. S. 156.*) *Bkb.*

Ueber die in den Cämentkästen enthaltenen Gase;

von L. Cailletet.

Ohne näher auf die Einrichtung der Cämentkästen einzugehen, lasse ich nur das Resultat der Untersuchungen folgen. Nachdem 8 Stunden gefeuert war, wurde das Gas durch den Aspirator aufgefangen und dasselbe nach dem Verfahren von Peligot analysirt. Dasselbe bestand aus

Kohlensäure...	20,06
Kohlenoxyd...	15,55
Wasserstoff...	26,60
Stickstoff.....	37,79
	100,00.

Zu dieser Zeit war die Temperatur des Apparates noch nicht hoch genug und einige Proben in die Kästen gelegte Eisendrähte hatten sich noch nicht cämentirt, selbst nicht oberflächlich. Nach 16 Stunden hatte die Kohle in dem Kasten helle Rothglühhitze erlangt; die mittlere Zusammensetzung des Gases war

	nach 32 stündigem Feuern	nach 60 stündigem Feuern
Wasserstoff....	39,80	37,76
Kohlenoxyd....	15,30	16,32
Kohlensäure ...	00,00	00,00
Stickstoff......	44,90	45,92
	100,00.	100,00.

Man liess nun den Ofen langsam erkalten und öffnete dann den Kasten. Das Eisen war stark cämentirt und zwei platt geschlagene und an den Enden gelöthete eiserne Röhren waren angeschwollen, indem sie Gase in ihrem Innern condensirt hatten. Mehre Stücke von dickem Eisenblech, die mit feuerfestem Thon überzogen worden waren, waren ebenfalls stark verstahlt.

Das in dem Kugelapparat enthaltene Wasser, durch welches 70 Liter Gas gegangen waren, war schwach gelblich gefärbt, wahrscheinlich durch Theer, der sich aus unvollständig verkohlten Kohlenstücken entwickelt hatte. In diesem Wasser war keine Spur einer Cyanverbindung zu finden und eben so wenig hatte sich in den Röhren eine flüchtige Cyanverbindung verdichtet. (*Compt. rend. T. 60. p. 344. — Polyt. Centrbl. 1865. Heft. 9. S. 618.*) *Bkb.*

Ueber die Analyse von Gasen auf gewichtsanalytischem Wege.

Bekanntlich entfernt man bei der Analyse der aus Mineralquellen sich entwickelnden Gase zunächst die Kohlensäure durch Absorption mit einer Kalilauge und bestimmt den Rest, der sehr häufig nur aus Stickgas und mehr oder weniger aus Kohlenwasserstoffen besteht, nach der Verpuffungsmethode. Zu diesem Zwecke lässt sich auch nach Art der organischen Elementaranalyse ein gewichtsanalytisches Verfahren einschlagen, indem man die Kohlenwasserstoffe mit Hülfe von Kupferoxyd verbrennt und die Verbrennungsproducte auffängt und wägt.

Der Apparat, dessen sich Fresenius zu dieser Methode bedient, ist folgender: Ein an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr, mit grobkörnigem Kupferoxyd ohne Kanal gefüllt, ist auf der einen Seite durch ein Chlorcalciumrohr und in ein, guten körnigen Natronkalk haltendes Rohr mit einem Aspirator verbunden. Auf der anderen Seite des Verbrennungsrohres befindet sich ein mit reiner atmosphärischer Luft gefülltes Gasometer, das durch

eine Glasröhre mit Quetschhahnverschluss mit einem weiteren Glasrohre in Verbindung steht. In dieses mündet gleichzeitig ein zweites Glasrohr ein, welches ebenfalls in der Mitte seiner Länge einen Quetschhahnverschluss trägt und zu einer Glocke führt, die das zu untersuchende Gasgemenge über Wasser abgesperrt enthält. Dieses Rohr führt übrigens bis in den obersten Theil der Glocke. Zwischen dem Rohre, in das beide Röhrchen — das vom Gasometer und das von der mit dem fraglichen Gase gefüllten Glocke — einmünden, und welches das Vertheilungsrohr heissen soll und dem Verbrennungsrohre sind ungewogene Chlorcalcium- und Natronkalkrohre eingeschaltet.

Nachdem man sich auf gewöhnliche Weise von dem Schlusse des Apparates überzeugt hat, öffnet man den nach dem Luftgasometer führenden Hahn etwas und glüht das Kupferoxyd in einem Strome atmosphärischer Luft aus, wobei man natürlich das gewogene Chlorcalcium und Natronkalkrohr zunächst entfernt hat. Nachdem dies geschehen ist, schaltet man letztere ein, lässt noch ungefähr 2 Liter Luft durch den Apparat streichen, controlirt dann die Gewichte der beiden gewogenen Rohre, die nicht zugenommen haben dürfen, und öffnet nun, sobald alles in Ordnung ist, das nach der Glocke führende Rohr etwas, die das zu untersuchende Gas enthält. Durch den aus dem Gasometer in das Vertheilungsrohr eintretenden Luftstrom wird nun das Gas aus der Glocke eingesaugt, tritt in das Verbrennungsrohr ein und wird dort verbrannt. Tritt alles Gas aus der Glocke aus, so ist ein Nachspülen mit atmosphorischer Luft nicht nothwendig. Bleibt dagegen eine Blase zurück, so lässt man aus einem mit reiner atmosphärischer Luft gefüllten Fläschchen Luft in die Glocke eintreten und bringt auf diese Weise alles Gas heraus. Nachdem man dann noch einige Zeit Luft hat durch den Apparat streichen lassen, ist die Operation als beendigt anzusehen. Die Resultate von verschiedenen Versuchen, welche Fresenius anstellte, waren sehr übereinstimmend und zeugen also für den Werth der Methode. Die leichte Ausführbarkeit empfiehlt sie auch zur Benutzung für technische Zwecke, namentlich zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, welchen Generatorgase, Gichtgase u. s. w. in verbrennlichem Zustande enthalten.

Zum Auffangen der zu untersuchenden Gasmenge hat Fresenius einen Apparat construirt, der mit Sicher-

heit und ohne Mühe die Abmessung eines bestimmten Gasvolumens gestattet, ohne dass der Druck einer Flüssigkeitssäule überwunden werden muss, und ohne dass das Gas durch Berührung mit Wasser in seiner Zusammensetzung geändert wird.

Dieser Apparat besteht aus einem Glasrohre, welches an beiden Seiten mit Messingfassungen versehen ist, die in dünne Röhren auslaufen und mit Hähnen verschlossen werden können. Das Glasrohr (100—200 C.C. Dimension und mehr) wird nun in einem 4eckigen Kasten von Zinkblech wasserdicht eingesetzt und letzterer mittelst einer seitlichen Oeffnung mit Wasser gefüllt, die dann zur Aufnahme eines Thermometers dient.

Um die Maassröhre mit Gas zu füllen, leitet man dasselbe zu einem Ende ein, während das andere Ende mit einer rechtwinklig abwärts gehenden langen Röhre verbunden ist. Ist man überzeugt, dass der Apparat vollständig gefüllt ist, so taucht man den abwärts gehenden Schenkel in etwas Quecksilber und schliesst dann den Hahn des Zuleitungsrohres. Nach kurzer Zeit kann man sicher sein, dass das Gas die Temperatur des Wassers in dem Zinkkasten angenommen hat, man liest dann die Temperatur ab, bringt durch Heben oder Senken des das absperrende Quecksilber enthaltenden engen Cylinders das Niveau in der Röhre mit dem äusseren auf gleiche Höhe, schliesst alsdann auch den zweiten Hahn und liest das Barometer ab. Man schaltet dann den Maassapparat in den Verbrennungsapparat ein, indem man bekannte Mittel anwendet, um die im Gasgemenge enthaltene Kohlensäure und etwaige Wasserdämpfe von dem Verbrennungsrohre fern zu halten, und treibt dann durch die Luft des Gasometers die Gase über das glühende Kupferoxyd hinweg. Diese Art des Abmessens und Verbrennens giebt sehr scharfe Resultate, man sieht indess ein, dass die Kenntniss des in verbrennlichen Gasen enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs eine genaue Berechnung der Zusammensetzung des Gasgemenges nur dann gestattet, wenn dieses nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoff oder nur aus Kohlenoxyd und leichtem Kohlenwasserstoff besteht. Sind aber die drei Gase gemengt, so braucht man ausser den beiden Gewichten der Kohlensäure und des Wassers auch noch das Gewicht des vom Kupferoxyde abgegangenen Sauerstoffs. Fresenius glaubt, dass bei Anwendung von Stickgas statt der Luft sich dieser Factor leicht durch Wägung des Kupferoxyd-

rohres vor und nach der Verbrennung ergeben wird, und wird daher über diesen Gegenstand weitere Versuche anstellen. (*Ztschr. für analyt. Chemie. 3. Jahrgang. Heft 3. — Chem. Centrbl. 1865. 25.*) *B.*

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Bors.

St. Claire Deville und Fr. Wöhler ist es gelungen, ein krystallinisches Bor darzustellen, welches sie Diamantbor nennen und welches alle Eigenschaften des Kohlenstoffdiamanten besitzt; das hierbei befolgte Verfahren ist nachstehendes:

80 Grm. Aluminium in Stücken und 100 Grm. verglaste Borsäure werden innig gemischt und 4—5 Stunden lang im Windofen bei einer Temperatur erhitzt, in welcher Nickel flüssig wird; die Reduction geschieht in einem Tiegel von fester Kohle, eingesetzt in einen feuerfesten Tiegel und bedeckt mit einer Kohlenplatte. Nach dem Erkalten findet sich am Boden des Tiegels eine blasige, roheisenähnliche Masse mit kleinen, höchst glänzenden Krystallen von Bor bekleidet (die Schlacke besteht aus Borsäure und Thonerde) und gleichsam damit durchdrungen; die Masse wird mit Salzsäure und Natronlauge behandelt, um das Aluminium zu lösen, und zuletzt mit einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure zur Entfernung des Siliciums. Die graphitähnlichen Lamellen werden abgeschlemmt und zurück bleiben die Krystalle von Bor (und Thonerde). Das Diamantbor ist 2- und 1axig (4gliedrig, tetragonal, quadratoctaëdrisch) und seine Achsen a : a : c; daher nicht isomorph mit Kohlendiamant, welcher dem regulären System angehört und dessen Achsen mit a : a : a bezeichnet werden.

Glanz, Brechungsvermögen, Härte sind gleich denen des Kohlendiamanten.

Seine Farbe ist schwarz, nelkenbraun, gelb bis wasserhell, er ist schwerer verbrennlich als Kohlendiamant; die Analyse (Verbrennung in Chlorgas) ergab:

I. Schwarze, tafelförmige Krystalle, deren Pulver Diamantschliff:

Kohlenstoff....	2,4
Bor...........	94,6

II. Farblose durchsichtige Krystalle.

4,22	Kohlenstoff..
89,1	Bor ....
6,4	Aluminium ..

(*Dingl. polytech. Journ. Bd. 172.*) *B.*

Kreosot-Natron.

Da die Anwendung des Kreosot-Natrons seit dem Bestehen der Fabrik zu Jeziorki bei Chrzanow immer mehr Verbreitung findet und allgemein als das beste, sicherste und billigste Schutzmittel des Holzes sich bewährt, so theilt P. Gurniak in Teschen darüber Folgendes mit:

Das Kreosot-Natron wird, um Gefässe, Fracht und Spesen möglichst zu vermeiden, in einem so concentrirten Zustande versendet, dass zum gewöhnlichen Anstriche 1 Pfund Kreosot-Natron mit 4 Pfd. Wasser, und zur vollständigen Durchdringung, wie z. B. für Eisenbahnschwellen, 1 Pfd. Kreosot-Natron mit 10 Pfd. Wasser verdünnt werden muss.

Den neuesten Erfahrungen gemäss hat sich das verdünnte Kreosot-Natron, auf folgende Art angewendet, am besten bewährt:

Das Holz wird durch zweimaliges Bestreichen mit der Verdünnung getränkt und nachdem die Lösung eingedrungen, was sehr rasch geschieht, wird dasjenige Holz, welches dem Wetter oder der Bodenfeuchtigkeit ausgesetzt ist, mit einer Auflösung von 1 Pfd. Eisenvitriol in 20 Pfd. Wasser bestrichen.

Der Anstrich mit der Eisenvitriollösung dient nur zur Fixirung des Kreosots, die Schwefelsäure des Eisenvitriols neutralisirt das Natron, das Kreosot, nun frei gemacht, verbindet sich mit der Holzsubstanz, und schützt das Holz vor jeder Einwirkung der Feuchtigkeit.

Zum Anstriche der Schindeldächer, Stürzböden, Fensterrahmen, Thürstöcke und Thüren in Fabriken, Stallungen u. s. w., aller möglichen Wirthschaftsgeräthschaften, ist das verdünnte Kreosot-Natron vorzüglich geeignet.

Ferner ist es ein zuverlässiges Schutzmittel gegen Hausschwamm, Fäulniss und Vermoderung der Holzbestandtheile in ebenerdigen Localitäten.

Brückenhölzer und Geländer werden durch Anstreichen mit dem verdünnten Kreosot-Natron wenigstens zweimal so lange dauern, als dies jetzt der Fall ist.

Das Schiffbauholz wird auf dieselbe Art vor Fäulniss und Wurmfrass geschützt, und demselben eine grössere Dauerhaftigkeit gegeben.

So vorbereitetes Holz hat sich nach Vohl's Erfahrungen zwölf Jahre (fortwährend den wechselnden Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt) ohne Spuren einer

Veränderung durch Verwesung oder Schwammbildung erhalten.

Zu bemerken ist noch, dass dies durchaus kein oberflächlicher Anstrich ist, wie beim Steinkohlentheer, welcher durch die Einwirkung der Witterung abgewaschen wird! Das Kreosot-Natron dringt in das Holz ein, verbindet sich mit der Holzfaser, färbt das Holz dunkelbraun und schützt dasselbe durch den grossen Gehalt an Kreosot (welcher 50 Proc. beträgt, während Steinkohlentheer kaum 2 Proc. Kreosot enthält) vor Fäulniss, Wurmfrass, Schwammbildung u. s. w.

Zum zweimaligen Anstriche reicht 1 Pfd. der Verdünnung auf 1 Quadrat-Klafter Fläche vollkommen aus, und kommt sammt Arbeit kaum über 6 Nkr., da 1 Ctr. concentrirtes Kreosot-Natron, ab Bahnstation Trzebinia 20 Fl. O. W. kostet und daraus zum Anstriche 5 Ctr. gemacht werden. Vorzugsweise: bei Partien O. W. Fl. 16 per Wiener Ctr. = 112 Zollpfund. (*Magd. Presse. 1865. 144.*) *B.*

Reinigung des ätherischen Bittermandelöls von Blausäure; von Tilden.

Die Aldehyde haben bekanntlich die Eigenschaft, dass sie mit saurem schwefligsauren Natron Verbindungen eingehen, aus denen sie nachher durch kohlensaures Natron wieder abgeschieden werden können. Da das Bittermandelöl nach seinem ganzen Verhalten auch zu den Aldehyden gehört, so benutzt Tilden diesen Umstand zur Trennung desselben von der ihm in dem Rohproducte stets anhängenden Blausäure. Man schüttelt das rohe Oel mit seinem 3—4fachen Volum einer ziemlich concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron und stellt bei Seite. Die Mischung erwärmt sich, es entsteht eine krystallinische Masse. Diese Krystalle sondert man ab, lässt sie abtropfen, trocknet in gelinder Wärme und destillirt nachher die wässerige Lösung derselben mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron. Das Bittermandelöl geht vollkommen blausäurefrei über.

Um dies reine Oel möglichst vor Oxydation zu Benzoësäure zu schützen, empfiehlt Tilden, es über trocknem Chlorcalcium aufzubewahren. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 8. Febr. p. 407 ff.*) *Wp.*

Ueber Mich. Pettenkofer's Verfahren zur Bereitung des Bittermandelwassers.

Wider das von Mohr in seinem Commentar so belobte Pettenkofer'sche Bereitungs-Verfahren der *Aqua amygdalarum amararum* sind in neuerer Zeit entgegengesetzte Stimmen laut geworden.

In der Schweizerischen pharmaceutischen Wochenschrift findet sich ein mit St. unterzeichneter Aufsatz, welcher das Pettenkofer'sche Verfahren als ganz unpraktisch hinstellt und deshalb nicht unberücksichtigt bleiben darf. Der Aufsatz lautet, so weit er den Gegenstand selbst betrifft, wie folgt:

„Die (von Pettenkofer) gemachten Angaben über Ausbeute an *Aqua* sowohl, wie an *Oleum aether. Amygdal. amarar.* waren so günstig, dass es nicht viel erforderte, sich versucht zu fühlen, diese Methode zu adoptiren. Als Vorprobe wurde ein Rest alter Mandelkuchen so behandelt; alles ging gut, allein während das Laboratorium voll Geruch nach bitteren Mandeln war beim Eintragen der Kuchen, da dies nach Vorschrift unter fortwährendem Kochen geschah, erwies sich das Product äusserst schwach und unbrauchbar; ein Anbrennen in der Blase fand dabei nicht statt."

„Hierauf wurden frisch gepresste Mandelkuchen zu einer zweiten Probe verwendet, aber da ging es ganz anders. Beim Eintragen des Mehls in das siedende Wasser stieg die Masse nach dem ersten kleinen Zusatze unter Schäumen dergestalt, dass zum Eintragen von 7 Pfd. Mehl gegen 3 Stunden fortwährenden Aufpassens wegen der Gefahr des Uebersteigens über den am Ende kaum zu $^1/_3$ angefüllten Kessel erforderlich waren. Nachdem im Weiteren nach der Vorschrift verfahren wurde, erhielt man bei mehrfach fractionirter Destillation keine einzige Probe, welche einen grösseren Gehalt an Blausäure als 0,01 Proc., nach der Titrirmethode mit Silber, bestimmt, zeigte."

„Jetzt war ich geneigt, dieses Missglücken dem Umstande zuzuschreiben, dass eben das Mandelmehl als solches in das siedende Wasser eingetragen worden; ich wiederholte daher mit 8 Pfd. Kuchen die Operation in der Weise, dass diesmal das Mehl Abends mit kaltem Wasser angerührt und über Nacht quellen gelassen wurde. Aber diesmal die nämliche Erscheinung fast in noch höherem Grade, so dass ich mich veranlasst fühlte, die Ope-

ration zu unterbrechen und wieder zu der alten Methode zurückzukehren. Die Flüssigkeit wurde in die Blase gebracht und als sie kochte, über einen darin über dem Wasser angebrachten Siebboden auf zerschnittenes Stroh, der übrige, auch wie schon oben nach der *Pharm. boruss. edit. VI.* das gehörige Quantum Alkohol enthaltende Mandelbrei aufgegossen, rasch lutirt und destillirt. Auf diese Weise wurden 2 Portionen erhalten, welche die vorgeschriebene Stärke (0,139 Proc.) um ein ziemlich Bedeutendes überstiegen, um im Ganzen durch Vermischen ein allerdings im Quantum nicht völlig, in der Qualität aber ganz entsprechendes Präparat erhalten. Schon dieser Umstand beweist, dass der Fehler nicht an den Mandeln lag, obschon es mir sogar wahrscheinlich, dass ein Rückhalt an fettem Oele (trotz der erhaltenen 36 Proc. desselben) die eigentliche Ursache des Schäumens und somit auch des Misslingens war; aber dann hätte in der Vorschrift gesagt werden sollen, dass jede Spur fetten Oels das Gelingen hindere.".

Da sich sonach zwei Angaben im völligen Widerspruche befinden, so wäre es sehr erwünscht, dass in derselben Richtung auch von Seite anderer Collegen Versuche angestellt und deren Resultate veröffentlicht würden. Uebrigens hat sich in jüngster Zeit schon eine zweite ungünstige Stimme gegen das Pettenkofersche Verfahren erhoben und zwar von Seite des Apothekers A. Peltz in Riga. (*Wittst. Vierteljahrsschr. Bd. 14. 2.*) *B.*

Unterscheidung des ätherischen Bittermandelöls vom Nitrobenzol (Mirbaner Oel) und Erkennung einer Beimengung des letzteren im Bittermandelöl; von Dragendorff.

Natrium, in reines farbloses Bittermandelöl gebracht, umkleidet sich bei schwacher Gasentwickelung mit einer weissen flockigen Masse. Bei vorhandenem Alkohol tritt die Gasentwickelung schneller und stärker ein, immer aber bleiben die Flocken völlig weiss.

Gutes, alkoholfreies Nitrobenzol, eben so behandelt, giebt auch langsame Gasentwickelung, ohne dass die Flüssigkeit auffallend dunkler wird und ohne dass Flocken entstehen. Dagegen entwickelt mit Weingeist verfälschtes Nitrobenzol mit Natrium sehr schnell Gasblasen, färbt sich schon im Verlauf der ersten Minute dunkelbraun bis

schwarz und wird dickflüssiger. Eine 10 Procent betragende Verfälschung mit Alkohol ist sicher nachzuweisen. Bittermandelöl mit 10—20 Procent Nitrobenzol und mit etwa 4—5 Tropfen Weingeist vermischt, giebt auf Zusatz von Natrium nicht mehr weisse, sondern gelbe bis braune Flocken und die Reaction tritt augenblicklich ein. Bei einem Gehalt von 30—50 Proc. Nitrobenzol ist nach 1 Minute die ganze Flüssigkeit dunkelbraun und dickflüssig. (*Pharmac. Ztschr. für Russland.*)

Bkb.

Einen dem Benzil isomeren Körper

erhielt P. Alexeyeff, als er Natriumamalgam auf wasserfreies Bittermandelöl im Kohlensäurestrome einwirken liess. Durch Erhitzen der beiden Körper im Wasserbade mehrere Tage lang, während ununterbrochen Kohlensäure darüber geleitet wurde, entstand eine gelatinöse Masse, die mit wasserhaltigem Aether behandelt einen ölartigen Stoff in der Lösung und als Rückstand benzoësaures Natron gab. Die ätherische Lösung hinterliess beim Eindampfen eine ölartige gelbe Flüssigkeit, welche über Chlorcalcium getrocknet bei ungefähr 314° siedete, das spec. Gew. 1,104 bei 10° besass und die Zusammensetzung des Benzils $C^{28}H^{10}O^4$ hatte. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 347—349.*) *G.*

Ueber künstliche Darstellung der Benzoësäure;

von Rud. Wagner.

Die vielfache Anwendung der Benzoësäure zu Tabacksaucen, zur Befestigung gewisser Mordants im Zeugdruck, auch, und zwar in grösserer Menge, zur Darstellung von Anilinblau und anderer Theerfarben, hat derselben in industrieller Hinsicht eine gewisse Bedeutung gegeben und sie würde ohne Zweifel noch häufiger angewandt werden, wenn sie billiger herzustellen wäre, als aus dem Benzoëharz oder aus der Hippursäure, obgleich Wohrd bei Nürnberg grosse Mengen daraus sehr rein und ziemlich billig (7 Fl. das Zollpfund) darstellt. Deshalb ist es von Interesse, dass in der Fabrik von Laurent und Casthelaz in Paris Benzoësäure künstlich aus Naphtalin dargestellt wird und zwar führt man das Naphtalin nach einer neuen Methode mit Ersparung von Salpetersäure in Phtalsäure über. Diese wird als

neutraler phtalsaurer Kalk $= 2\,CaO, C^{16}H^{4}O^{6}$, mit 1 Aeq. Kalkhydrat gemengt und das Gemenge bei Abschluss der Luft einige Stunden einer Temperatur von 330⁰—350⁰C. ausgesetzt, wobei der phtalsaure Kalk in benzoësauren und kohlensauren Kalk zerfällt:

$$2\,CaO, C^{16}H^{4}O^{6} + CaO, HO = CaO, C^{14}H^{5}O^{3}$$
$$+ 2\,CaO, C^{2}O^{4}.$$

Aus dem benzoësauren Kalk wird dann mittelst Salzsäure die Benzoësäure abgeschieden. Dies Verfahren rührt von Gebr. Depouilly her, obgleich Andeutungen der Möglichkeit der Ueberführung der Phtalsäure in Benzoësäure schon vor 10 Jahren von Gerhardt und neuerdings von Berthelot gegeben wurden. (*Dingl. polyt. Journ. 1865. Heft 6. S. 455.*) *Bkb.*

Benzoleïnsäure.

Die Benzoleïnsäure wird nach H. Herrmann durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Benzoësäure erhalten. Wenn man einen Ueberschuss von Benzoësäure in Wasser mit Natriumamalgam zum mässigen Kochen erhitzt und dafür Sorge trägt, dass durch Zusatz von Salzsäure die Reaction immer schwach sauer bleibt, so gewinnt man drei Producte: 1) ein nach Bittermandelöl riechendes Destillat, welches Benzalkohol enthält, 2) durch Ausziehen des alkalischen Rückstandes mit Aether ein etwas schwerflüssiges, aromatisches Oel, welches mit dem Hydrobenzoïn Zinin's isomer zu sein scheint, 3) durch Zusatz von Salzsäure zu der an Aether nichts mehr abgebenden Lösung die gelbliche, widerlich riechende ölige Benzoleïnsäure. Diese neue Säure löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, sinkt in Wasser unter und bildet nur schwierig Salze, die sich an der Luft sehr schnell zersetzen. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C^{14}H^{10}O^{4}$, in welcher 4 Atome Wasserstoff mehr als in der Formel der Benzoësäure enthalten sind. Die Benzoleïnsäure bildet demnach in dem Verhältniss des gleichen Kohlenstoffs zum Wasserstoff ein intermediäres Glied zwischen den Säuren, welche in den beiden Reihen der aromatischen und fetten Säuern correspondiren, nämlich der Benzoësäure und der Oenanthylsäure.

Benzoësäure...... $= HO, C^{14}H^{5}O^{3}$
Benzoleïnsäure... $= HO, C^{14}H^{9}O^{3}$
Oenanthylsäure... $= HO, C^{14}H^{13}O^{3}$.

(*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXII. 75—82.*) *G.*

Ueber das ätherische Oel von Myrtus Pimenta.

Das ätherische Nelkenpfeffer- oder Pimentöl ist im rohen Zustande dickflüssig, hell gelbbraun und im Geruch kaum von dem Gewürznelkenöl zu unterscheiden. C. Oeser hat dasselbe untersucht und gefunden, dass es aus einem der Terpenthinölgruppe angehörenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C^{20}H^{16}$ und einem sauren Oele, welches mit Nelkensäure identisch ist, besteht, dass es also dieselben Körper enthält, wie das Gewürznelkenöl. Salicylsäure, welche noch im Gewürznelkenöl enthalten ist, konnte im Nelkenpfefferöl nicht nachgewiesen werden.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorür wird die Nelkensäure in zwei Körper zerlegt, die durch ihre Löslichkeit in Aether von einander getrennt werden. Der in Aether leicht lösliche Körper ist in ein dunkelgefärbtes, dickflüssiges Oel und verhält sich wie Nelkensäureanhydrid, $(C^{20}H^{11}O^3)^2$, der in Aether schwer lösliche Körper bildet ein strohgelbes amorphes Pulver und hat die Zusammensetzung $C^{20}H^{13}PO^8$, ist demnach eugenylphosphorige Säure. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 277—283.*) *G.*

Thymicylsäure.

A. Naquet stellte Thymol durch Behandlung von Thymianöl mit concentrirter Kalilösung unter Hinzufügen von Wasser und Zersetzen der wässerigen Lösung mittelst einer Säure dar. Dasselbe sondert sich als ölige oben aufschwimmende Schicht ab, welche man entwässert und rectificirt: es geht zwischen 230° und 235° über. Erhitzt man dieses Thymol in einem Kolben nach Hinzufügung einiger Natriumstücken auf 150° und leitet zugleich einen Strom trockner Kohlensäure darüber, so bildet sich nach der Gleichung $(C^2O^4 + C^{20}H^{14}O^2 + Na) = H + (NaO, C^{22}H^{13}O^5)$ das Salz einer neuen Säure. Man löst die erkaltete Masse in Wasser, übersättigt mit Essigsäure, neutralisirt wieder mit kohlensaurem Ammoniak, schüttelt gut durch und trennt die sich dabei abscheidende wässerige Flüssigkeit vom oben aufschwimmenden, nicht angegriffenen Thymol. Jene wird durch Eindampfen concentrirt und mit überschüssiger Essigsäure behandelt. Hierbei schlägt sich die neue Säure in manchen Fällen nieder, zuweilen aber bleibt sie gelöst. Stets erhält man sie leicht, wenn man

die Flüssigkeit mit Aether schüttelt und die ätherische Lösung dann eindunsten lässt.

Anstatt reines Thymol anzuwenden, kann man auch rectificirtes Thymianöl nehmen, dies ist sogar vortheilhafter.

Die neue Säure, welche Naquet Thymicylsäure nennt, ist noch nicht rein; man löst sie in siedendem Wasser und lässt daraus krystallisiren. Das Erhitzen geschieht in einem Destillationsapparate, da die Wasserdämpfe leicht beträchtliche Mengen der Säure mit überreissen. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln. Nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation aus Alkohol ist sie rein. Die Analyse ergab: 68,55 Proc. C und 7,63 Proc. H; die Formel $C^{22}H^{14}O^6$ verlangt 68,04 Proc. C und 7,21 Proc. H.

Aus den alkoholischen Lösungen scheidet sich die Säure in Form grosser durchscheinender Krystalle ab. Sie ist wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 117⁰ und zeigt, wenn sie rein ist, das Phänomen der Ueberschmelzung nicht.

Das Silbersalz = AgO, $C^{22}H^{13}O^5$, ist ein weisses Pulver, löslich in 51 Th. Wasser von 25⁰, leichter löslich in siedendem Wasser. — Das Zinksalz ist ein grauweisses Pulver ohne Krystallwasser; leichter löslich in heissem Wasser als in kaltem. — Das Bleisalz, weiss, in 7123 Th. Wasser von 16⁰ und in 837 Th. von 70⁰ löslich, ist sehr leicht löslich in Alkohol. Die Bleibestimmung ergab 34,67 Proc. Pb, die Formel verlangt 34,90. — Das Barytsalz und Kalksalz sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, ersteres krystallisirt in langen seidenglänzenden Nadeln. (*Compt. rend. — Chem. Centrbl. 1865. 21.*) *B.*

Oleum Bergamottae gegen Krätze.

Nach den Erfahrungen von Manfré zu Neapel soll sich das Bergamottöl bei Krätze als ein vorzügliches Mittel gezeigt haben. Die Krätzmilben werden dadurch fast augenblicklich getödtet, ohne dass die Einreibung einen merklichen Hautreiz hervorbringt; schon die einmalige Anwendung genügt vollkommen, wobei 1 bis 2 Unzen ausreichen. Dasselbe Mittel soll mit Vortheil gegen *Pediculi pubis* dienen und würde da gewiss der Anwendung von Mercurialien vorzuziehen sein. (*Dublin med. Press. u.a. O.*) *B.*

Der Campher ist kein Aldehyd.

Die von Berthelot vor einiger Zeit ausgesprochene Ansicht, dass der gewöhnliche Campher zum Borneocampher in dem Verhältniss eines Aldehyds zu seinem Alkohol stehe, ist nach B. Tollens und R. Fittig nicht richtig, da der Campher nicht die Eigenschaften der Aldehyde besitzt, nämlich weder durch Oxydation eine Säure von der Formel $C^{20}H^{16}O^{4}$ giebt, noch durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* in Borneol übergeht, noch sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 371—372.*) *G.*

Terephtalsäure und Camphresinsäure.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpenthinöl entsteht nach früheren Untersuchungen von H. Schwanert neben Camphresinsäure eine feste, blassgelbe, harzähnliche Substanz, die jetzt von demselben Chemiker als Terephtalsäure erkannt ist.

Man kocht Terpenthinöl mit 12 Th. Salpetersäure (von 1,34 sp. Gw.) 20 Stunden lang, verdünnt dann die Lösung mit 2 Vol. Wasser, filtrirt die ausgeschiedene flockige Substanz von der Camphresinsäurelösung ab, wäscht dieselbe mit Wasser aus, löst sie in wässerigem Ammoniak und fällt aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung mittelst Salpetersäure die Terephtalsäure. Die Terephtalsäure bildet sich aber auch häufig neben Camphresinsäure bei längerer Einwirkung kochender concentrirter Salpetersäure auf andere ätherische Oele und zwar nicht nur auf solche, die mit Terpenthinöl isomer sind, sondern auch auf sauerstoffhaltige äther. Oele. Zu diesen Oelen gehören zunächst das Citronenöl ($C^{20}H^{16}$), das Cajeputöl ($C^{20}H^{18}O^{2}$) und das Römisch-Kümmelöl. Das letztere giebt daneben noch Toluylsäure und Cuminsäure. Die Terephtalsäure, auch als Cuminocyminsäure bezeichnet, hat wahrscheinlich schon Persoz bei der Behandlung des Römisch-Kümmelöls mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure erhalten, wenigstens stimmen die von ihm angeführten Eigenschaften dieser Säure mit denen der Terephtalsäure überein. Beide Bestandtheile des Römisch-Kümmelöls, Cymen und Cuminol, liefern bei Einwirkung kochender concentrirter Salpetersäure Terephtalsäure, aber während aus Cymen neben Terephtalsäure noch Toluylsäure und Camphresinsäure gebildet werden, liefert Cuminol nur noch Cuminsäure und keine Camphresinsäure.

16*

Das Thymianöl verhält sich unter den genannten Umständen ähnlich wie Römisch-Kamillenöl, die Terephtalsäure, die man daraus erhält, lässt sich aber sehr schwer reinigen und hat oft genau die procentische Zusammensetzung der Hoffmann'schen Insolinsäure.

Der Terephtalsäure selbst kommt die Formel $C^{16}H^6O^8$ zu; die aus ihr dargestellten Methyl- und Aethyläther krystallisiren in weissen, prismatischen, geruch- und geschmacklosen Krystallen. (*Annal. der Chem. und Pharm. CXXXII. 257—271.*) *G.*

Ueber Bereitung des Anemonins.

Nach J. Dobraschinsky erhält man das Anemonin am besten auf folgende Weise. Nachdem ein starkes destillirtes Wasser aus dem frischen blühenden Kraute der *Anemone pratensis* bereitet worden, vermischt man dasselbe mit $^1/_{10}$ Th. Chloroform und digerirt es bei häufigem Schütteln einige Stunden lang damit. Man lässt dann die beiden Flüssigkeiten sich wieder klar von einander scheiden, trennt das Chloroform durch einen Scheidetrichter vom Wasser, filtrirt es in eine Retorte, worin man es bei gelinder Wärme bis auf $^1/_8$ Rückstand abdestillirt. Hierauf giesst man in die Retorte starken Weingeist, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt die Flüssigkeit in ein Glas, wo man sie der Verdunstung überlässt. Auf diese Weise erhält man schöne Krystalle von Form und Eigenschaften des Anemonins. (*Pharm. Ztschr. für Russland.*) *B.*

Neue Surrogate für Gutta Percha.

Das eine dieser Surrogate ist der getrocknete Saft von *Sapota Mülleri*, *Batate* genannt, welcher von Holmes neuerdings aus Demerara nach England importirt wurde. Das andere stammt von einer *Apocynee, Alstonia scholaris*, welche auf Ceylon vorkommt. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 9. March. 1865. p. 490.*) *Wp.*

Ueber die Entstehung des Harzes im Innern der Pflanzenzellen

hat Julius Wiesner Beobachtungen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass das im Innern der Pflanzenzellen vorkommende Harz ein geschichteter Körper ist.

Er nennt die Ansammlungen solcher Harzkörner Harzmehl (um die Analogie mit Stärkemehl, Klebermehl, Gerbmehl anzudeuten). Die Harzkörner kommen in den Markstrahlzellen und im Holzparenchym der Laubbäume (z. B. bei Acer, Ulmus, Fagus, Quercus, Protea u. s. w.), ferner im Rindenparenchym vieler Bäume vor. Vogl fand es in *Cortex chinae novae*, die angeblich von *Portlandia grandiflora* stammen soll. Aus dem Verhalten der Harzkörner gegen Reagentien, namentlich gegen Wasser, Weingeist, Aether, Olivenöl, Kalilauge, Ammoniak, kohlensaures Natron, Jod, Kupferoxydammoniak, SO^3, HCl, NO^5, CrO^3 und Fe^2Cl^3 geht hervor, dass sie keine amorphen, sondern in der Regel geschichtete Körper sind, ferner, dass sie nur selten bloss aus Harzen bestehen, sondern fast immer wechselvolle Gemenge sind aus Harz, Cellulose, Granulose, Gerbstoff und einem durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien hervorrufbaren Farbstoff.

Eine grosse Menge des in der Natur vorkommenden Harzes geht nach Wiesner entweder direct oder indirect aus Stärkemehl hervor, das entstandene Harzmehl mit seinen geschichteten Körnern ist (wie die Hartig'schen Gerbstoffkörner) gleichsam eine Pseudomorphose nach Amylumkörnern. Es ist wahrscheinlich, dass das Stärkemehl zuerst in Farbstoff übergeht und erst dieser sich in Harz umsetzt.

Nach Wiesner liegen keine Thatsachen vor, welche auf die Entstehung der Harze aus ätherischen Oelen (in den Pflanzen) mit Bestimmtheit schliessen liessen, geschweige auf eine alleinige Entstehung aus diesen Körpern hinweisen würden. Auf Grund seiner Beobachtungen schliesst Wiesner sich den Anschauungen Karsten's und Wigand's an, dass nämlich ein grosser Theil des in der Natur vorkommenden Harzes durch chemische Umsetzung der Zellmembranen entstehen und findet auch Wigand's Beobachtung, dass die Harzbildung in den Zellmembranen von innen nach aussen vorwärts schreitet, bestätigt. Aus Wiesner's Beobachtungen ergiebt sich aber weiter, dass der Gerbstoff, der successive aus der Zellwand hervorgeht und nach vollendeter Metamorphose im entstandenen Harze nicht mehr nachgewiesen werden kann, wahrscheinlich jener Körper ist, in den die beiden Kohlenhydrate Cellulose und Granulose erst übergehen müssen, um in Harz verwandelt werden zu können. Es geht ferner aus Wiesner's Beobachtungen in Vereinigung mit den von Karsten und Wigand ange-

stellten hervor, dass das Harz nie ein Secretionsproduct ist, sondern immer das Product einer chemischen Metamorphose organischer Substanzen. Diese tritt bei oder nach dem Erlöschen der Lebensthätigkeit der Gewebe ein und die hierbei entstehenden Substanzen haben höchst wahrscheinlich im Leben des Organismus keine weitere Rolle zu spielen.

Ueber den Zusammenhang und das gleichzeitige Vorkommen von ätherischen Oelen und Harzen äussert Wiesner, dass die ätherischen Oele aus den Harzen hervorgehen möchten: die starre Zellwand erweicht sich und verflüssigt sich bei der Harzmetamorphose und Cellulose oder Granulose, Gerbstoff, Harzsäuren und ätherisches Oel lassen sich denken als hervorgegangen durch fortgesetzte Reductionen. Heute kann man allerdings noch nicht den richtigen Sachverhalt aufklären, aber immerhin darf man vermuthen, dass die Forscher sich künftighin an der Lösung dieser Aufgabe, emancipirt von den alten Vorurtheilen, betheiligen werden. (*Sitzungsber. der Wien. Kais. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. LII. Bd. I. Heft. Jahrg. 1865. Juni. 2. Abth. S. 118—130.*) *H. Ludwig.*

Ueber das Anhydrid der Abietinsäure

hat Richard L. Maly Beobachtungen und Versuche veröffentlicht, welche seine früheren Mittheilungen über die Abietinsäure (*vergl. Arch. der Pharm. II. R. Bd. 117. S. 257*) ergänzen.

Das krystallisirte Abietinsäurehydrat = $C^{88}H^{64}O^{10}$, bleibt bei 100° C. ganz unverändert und giebt auch bei höherer Temperatur kein Wasser ab, so lange nicht durch zu andauerndes Erhitzen bei gleichzeitiger Bräunung eine Zersetzung eintritt. Im Kohlensäurestrome rasch geschmolzen hält dasselbe eine über seinen Schmelzpunct (165° C.) gehende Erhitzung ohne Veränderung aus. Man kann demnach die Krystalle durch Erhitzen nicht von ihrem Hydratwasser befreien.

Die krystallisirte Abietinsäure ist in dem Darstellungsmateriale derselben, dem Colophonium, noch gar nicht vorhanden, sondern bildet sich daraus erst durch Wasseraufnahme. Bereitet man nämlich eine Colophoniumlösung mit absolutem Alkohol und lässt verschlossen stehen, so bekommt man selbst nach Monaten keine Krystalle. Nimmt man aber zur Lösung gewöhnlichen Weingeist, so setzen sich selbst im verschlosse-

nen Gefässe nach einigen Wochen krystallisirte Krusten von Abietinsäure ab. Versetzt man die alkoholische Lösung des Colophoniums in der Wärme mit Wasser bis zur Trübung, so erscheinen die glänzenden spitzen Blättchen des Abietinsäurehydrats meist nach einigen Stunden. Die Ausbeute an krystallirtem Säurehydrat ist reichlicher, wenn der Weingeist nur 70 Vol. Proc. Alkohol enthält und mit dem Colophonium bis 8 Tage lang in Berührung bleibt.

Deshalb haben die älteren Darsteller bei rascher Arbeit so „erbärmlich wenig“ von ordentlich krystallisirter Säure aus dem Colophonium gewonnen, während nach Maly's Methode leicht 80 Proc. rein weisser Säure resultiren.

Ueber Schwefelsäure getrocknetes klares Colophonium wurde in einem Becherglase in Weingeist von 80 Vol. Procent gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Wasser milchig getrübt und nachdem die Masse krystallinisch geworden war, erst über Schwefelsäure, dann im Wasserbade getrocknet, bis sich das Gewicht durch mehrere Tage nicht mehr änderte. Dabei gaben 1,5535 Grm. Colophonium 1,615 Grm. Krystalle und 0,8345 Grm. Colophonium 0,862 Grm. Krystalle, im Mittel also eine Zunahme um 3,50 Proc. oder 96,50 Th. Colophonium gaben 100 Th. Abietinsäurehydrat. Die Gleichung $C^{88}H^{62}O^{8}$ (Abietinsäureanhydrid) + $2HO = C^{88}H^{64}O^{10}$ verlangt eine Wasseraufnahme von 3,82 Procent. Diese Uebereinstimmung zeigt, wie das reine Colophonium fast zum grössten Theile aus dem Anhydrid der Abietinsäure besteht.

Die Umwandlung des Anhydrids in das Hydrat der Abietinsäure kann man auch sehr schön ausserhalb des Laboratoriums beobachten. An Fichten- und Lärchenbäumen findet man oft frisch ausgeflossenes Harz als klare, stark lichtbrechende, fast farblose Tropfen perlschnurartig über einander an der Borke haften. Erst sind sie weich in Folge eines gewissen Gehalts an ätherischem Oel; nach einigen trocknen Tagen werden sie fester. Im August 1863 beobachtete Maly viele solcher durch die heisse Zeit begünstigte Harzausschwitzungen, welche längere Zeit sich gleich blieben und höchstens etwas consistenter wurden. Nun kamen einige Regentage und darauf hatten alle diese früher hellen Tropfen ihr Ansehen verändert, waren schneeweiss geworden, aussen rauh von hervorstehenden Krystallspitzen und durch und durch

zu einer Krystallmasse erstarrt; sie waren aus dem Anhydrid in Abietinsäurehydrat übergegangen.

Eigenschaften des Abietinsäureanhydrids. Reines Colophonium bietet die Eigenschaften des Anhydrids dar, noch besser die vorbin erwähnten Harzausschwitzungen. Dieselben werden in grösserer Menge gesammelt und im Wasserbade bis zur Entfernung des ätherischen Oeles erwärmt. So ist das Anhydrid ein gelbes sprödes klares Harz, das sich in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löst und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser milchig gefällt wird. Zwischen 90 und 100°C. ist es schon weich, bei 100° C. dickflüssig, auch nachdem das ätherische Oel ganz entfernt ist, zum Unterschiede von dem krystallisirten Abietinsäurehydrat, das 100° C. ohne Veränderung aushält und erst bei 165° C. schmilzt. Bei Behandlung mit Alkalien oder beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Metallsalzen bilden sich unter Wasseraufnahme abietinsaure Salze. Das Mittel aus zwei Verbrennungen, von denen die eine mit dem Harze von *Pinus Abies*, die andere mit dem von *Pinus Larix* ausgeführt wurde, ist C = 80,23, H = 9,87 und O = 9,90 Procent.

Die Formel $C^{88}H^{62}O^{8}$ verlangt C = 80,73, H = 9,48 und O = 9,79 Proc.

Nach Maly ist das Colophonium nicht ein Gemenge von mehren isomeren Säuren (Sylvin-, Pinin- und Pimarsäure) nebst noch indifferenten Harzen, sondern besteht der Hauptmenge nach (über 90 Proc.) aus dem Anhydrid der Abietinsäure. Maly hält die Sylvinsäure von Unverdorben, Rose etc. für unvollständig gereinigte Abietinsäure; die Pininsäure von Unverdorben für nichts anderes als Abietinsäureanhydrid, d. h. für Colophonium. Die Pimarsäure hat Maly noch nicht in Händen gehabt, aber nach den vorhandenen Mittheilungen hält sie derselbe ebenfalls für Abietinsäure. (*Wiener Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. L. Bd. II. H. II. Abth. S. 130—134.*) *H. Ludwig.*

Zersetzungsproducte des Guajacharzes.

H. Hlasiwetz und L. Barth erhielten durch Schmelzen des Guajacharzes mit Aetzkali zwei saure Zersetzungsproducte, von denen das eine dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die Protocatechusäure Strecker's, die Carbohydrochinonsäure von Hesse, die

Oxysalicylsäure von Kolbe und Lautemann, die Hypogallussäure von Matthieson und Foster und diejenige Säure, welche durch Spaltung des Maclurins mit Kalihydrat entsteht.

Die Protocatechusäure, durch schmelzendes Kali aus Guajacharz erzeugt, hat lufttrocken die Formel $C^{14}H^6O^8$, 2 HO, bei 100° C. getrocknet $C^{14}H^6O^8$. Ihre Krystalle sind farblos, nadelförmig und gehören dem monoklinoëdrischen System an. Sie lösen sich in kaltem Wasser nicht ganz leicht, beim Erwärmen aber vollständig, sehr leicht in Weingeist, weniger leicht und vollständig in Aether. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer und schmeckt herbe süsslich. Sie giebt mit Fe^2Cl^3 eine sehr intensive, schön dunkelblaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkalien dunkelroth wird. Salpetersaures Silberoxyd wird beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak reducirt. Die Säure schmilzt bei 199° C. (uncorrigirt). Trocken destillirt giebt sie ein schon im Halse der Retorte erstarrendes Oel, welches alle Eigenschaften des Brenzcatechins besitzt. Charakteristisch für die Salze der Protocatechusäure ist die schön violette Färbung, die ihre Lösungen durch Eisenoxydulsalze annehmen.

In den Mutterlaugen der Protocatechusäure findet sich eine zweite Säure, deren Formel noch nicht genau ermittelt ist und entweder $C^{18}H^{10}O^6$ oder $C^{24}H^{14}O^8$ oder $C^{30}H^{18}O^{10}$ sein mag (gefunden C = 64,89 und 64,62, H = 6,37 und 6,40). Sie erscheint als weisses Mehl, welches unter dem Mikroskop kaum Spuren von Krystallisation zeigt. Das auffallendste Verhalten zeigt sie gegen Alkalien. Selbst die geringsten Spuren derselben geben in wässeriger Lösung damit vermischt und der Luft ausgesetzt eine prächtig smaragdgrüne Färbung, die bald sehr intensiv wird. Ihre wässerige Lösung giebt mit Fe^2Cl^3 eine olivengrüne, auf Zusatz von Sodalösung schön violett werdende Färbung. Sie reducirt AgO,NO^5 beim Erwärmen, und auf H^3Nzusatz schon in der Kälte. Mit der Trommer'schen Kupferlösung erhitzt scheidet sie Kupferoxydul aus. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der wässerigen Lösung einen weissen, beim Erhitzen grünlich werdenden Niederschlag, löslich in Essigsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure mit röthlicher Farbe, die beim Stehen grünlich und beim Erwärmen gelbgrün wird. Auf Zusatz von Braunstein färbt sie sich in der Kälte olivengrün, in der Wärme schmutzigroth.

Das Guajacharz giebt beim Schmelzen mit Kali-

hydrat die beiden beschriebenen Säuren; aus Guajacharzsäure erhält man nur die Protocatechusäure. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. XLIX. Bd. I. H. II. Abth. S. 105—111.*) *H. Ludwig.*

Zersetzung des Tyrosins durch schmelzendes Kalihydrat und Bildung von Paraoxybenzoësäure.

L. Barth erhielt beim Schmelzen von Tyrosin mit KO, HO als Zersetzungsproducte Ammoniak, Essigsäure und Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6 + 2HO$. Die Zersetzungsgleichung für das Tyrosin ist hierbei folgende:

$$C^{18}H^{11}NO^6 + 2HO + 2O = H^3N + C^4H^4O^4 + C^{14}H^6O^6.$$

Stellt man die Piria'sche, von Städeler modificirte Tyrosinreaction mit Paraoxybenzoësäure an, so erhält man eine dunkelrothe Farbenerscheinung.

Die violette Farbenreaction der sulfotyrosinsauren Salze mit Eisenoxydlösungen ist auf Rechnung der Paraoxybenzoësäure zu setzen.

Das Tyrosin lässt sich als ein Derivat der Amidoparaoxybenzoësäure $C^{14}H^5(H^2N)O^6$ betrachten, nämlich als $C^{14}H^5(C^4H^5, HN)O^6$, d. h. als Aethylamidoparaoxybenzoësäure.

Die Paraoxybenzoësäure bildet sich auch noch

2) aus Anissäure $C^{16}H^8O^6$ nach Saytzeff:

$$C^{16}H^8O^6 + HJ = C^2H^3J + C^{14}H^6O^6.$$

3) aus Paramidobenzoësäure $C^{14}H^5(H^2N)O^4$ nach Fischer:

$$2(C^{14}H^5(H^2N)O^4) + 2NO^3 = 2HO + 4N + 2C^{14}H^6O^6.$$

4) aus Paracumarsäure $C^{18}H^8O^6$ nach Hlasiwetz und Malin und

5) aus Carthamin $C^{28}H^{16}O^{14}$ nach Malin:

$$C^{28}H^{16}O^{14} + 2O = 4HO + 2(C^{14}H^6O^6).$$

6) aus Aloë nach Hlasiwetz; vielleicht nach der Gleichung:

$$C^{30}H^{16}O^4 \text{ (Aloëresinsäure)} + 2O = C^{14}H^8O^4 \text{ (Orcin)} + C^2O^4 + 2HO + C^{14}H^6O^6 \text{ (Paraoxybenzoësäure)};$$

7) aus Benzoëharz und 8) aus Drachenblut, nach Hlasiwetz und Barth.

(*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. LII. Bd. I. Hft. Jahrg. 1865. Juni. II. Abth. S. 162—169.*)

H. Ludwig.

III. Literatur und Kritik.

Das pharmakologische Institut der Wiener Universität. Aus Anlass der 500jährigen Jubelfeier dieser Universität beschrieben von Med. Dr. Karl Schroff, Professor der allgemeinen Pathologie, Pharmakognosie und Pharmakologie, Vorstand dieses Instituts. Wien, Braumüller. 1865. X u. 172 S. in Octav.

Die allgemeine Verehrung, welche der Nestor der deutschen Pharmakologie unter den Berufsgenossen geniesst, die anerkannt trefflichen Leistungen, die auf das Experiment gegründet und über alle Zweige der Disciplin ausgedehnt, den Namen Schroff zu einem der bekanntesten gemacht haben, machen es uns zur Pflicht, auch der vorliegenden Schrift Erwähnung zu thun, wenn auch der Titel schon darauf hinweist, dass es eine Gelegenheitsschrift sei, an welche wir nicht diejenigen Anforderungen zu stellen berechtigt sind, wie an eine aus innerem Antriebe entstandene Arbeit. Wir zweifeln indessen nicht, dass auch diese neue Gabe Schroff's seinen vielen Verehrern eine willkommene sein wird, indem sie darlegt, wie ausser dem seltenen Streben, welches seine eminenten Leistungen für die Wissenschaft bekundet, auch noch ein anderes, wohl zu beherzigendes ihn zur Thätigkeit antrieb: das Streben für seine Schüler und für die Universität, an welcher er zu wirken berufen ist. Das pharmakologische Institut der Universität Wien, welches zur Zeit der Jubiläumsfeier 6458 Nummern (1570 Pflanzen des Herbarium pharmaceuticum, 3181 Droguen des Pflanzenreiches, 310 Droguen des Thierreiches, 194 Körper des Mineralreiches und 1203 chemische und pharmaceutische Präparate) umfasste, ist lediglich seine Schöpfung. Als Schroff im Jahre 1849 seine Professur antrat, bestand eine solche nicht, und die Studirenden, denen es Ernst war, die Arzneimittel ex fundamento kennen zu lernen, waren auf den Unterricht des Privatdocenten Dr. Kainzbauer, der im Besitze einer reichhaltigen Droguensammlung war, angewiesen. Durch Ankauf der pharmakognostischen Sammlung des verstorbenen Professors Dr. Th. Martius in Erlangen (1854) gelang es Schroff, den Grundstein für die jetzt in so reichlicher Blüthe stehende Sammlung zu legen, zu deren Mehrung besonders alljährliche von Schroff unternommene Ferienreisen wesentlich beitrugen, welche ihn ja auch vor einigen Jahren über unsere, leider auch noch einer öffentlichen pharmakognostischen Sammlung entbehrende Universität führten. Sehr werthvolle Sachen, z. B. eine grosse Reihe chilenischer Heilmittel (S. 125), deren Mutterpflanzen Schroff zum grössten Theile ermittelte, und eine Anzahl aus China stammender Medicamente, worunter ein sog. *Agnus scythicus*, lieferte ausserdem die bekannte Novara-Expedition; auch müssen verschiedene Heilmittel aus den oberen Nilländern, vom Missionar

Knoblechner herrührend, bervorgehoben werden. Es legt übrigens der jetzige Flor der Wiener Sammlung ein beredtes Zeugniss sowohl für den Eifer und die Umsicbt des Mannes ab, der ihr Schöpfer war, als auch dafür, dass man mit solchem Eifer und solcher Umsicbt auch bei beschränkten Mitteln Grosses zu leisten im Stand ist; die Mittel des pharmakologischen Instituts waren und sind geradezu unglaublich klein, mit einer Dotation von jährlich 150 Gulden C.-M. hat Schroff dasselbe zu der jetzigen Höhe bringen können und müssen!

Es ist gewiss ein beherzigenswerthes Wort, das Schroff S. VIII ausspricht, doppelt beherzigenswerth, weil es von ihm stammt: „Es verräth einen hohen Grad geistiger Engherzigkeit, wenn man in einem grossartigen Geiste angelegte pharmakognostische Sammlungen für einen überflüssigen Luxus hält. Gerade in unsern Tagen der Ueberstürzung, wo die Aerzte in rastloser Hast jedes neu auftauchende Heilmittel freudig begrüssen, liegt in ihnen der allein sicher führende Compass. Wie oft erscheint da, was sich als ganz neu hinstellt, als veraltet und der Vergessenheit längst anbeimgefallen; in unserer geschichtscheuen Zeit geschiebt das um so leichter. In der Pharmakologie ist es nicht anders, als auf jedem andern Gebiete des Wissens. Eine Wahrheit, eine richtig aufgefasste Thatsache, wenn sie auch noch so isolirt dastehen, gehen nie verloren; früher oder später finden sich die Mittelglieder, welche sie an andere bekannte anreihen, wodurch das Gebiet des Wissens an In- und Extensität gewinnt. — — Ich will hier ganz absehen von der culturhistorischen Bedeutung, welche derlei Sammlungen in ausgezeichneter Weise besitzen. Dem Pharmakologen muss daher eine reichhaltige pharmakognostische Sammlung zu Gebote stehen, soll er nicht in seinen Forschungen gar bald auf unliebsame Hindernisse stossen."

In welcher Weise aber eine solche Sammlung die Bestrebungen des Pharmakologen fördern kann, dafür finden wir in Schroff ein leuchtendes Beispiel. Ihm hat die Sammlung, wie er in der Einleitung selbst sagt, das Material und den Anstoss zu jener grossen Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten gegeben, welche, zum Theil in verschiedenen Zeitschriften veröffentlicht, zum Theil niedergelegt in dem Handbuche der Pharmakologie, das ja zu den besten der Neuzeit gehört, stets neue und neue Thatsachen im Gebiete der Doctrin zu Tage förderten. Nicht ihm allein, sondern auch verschiedenen seiner Schüler bot das pharmakologische Institut Gelegenheit zu Arbeiten von Bedeutung, unter welchen Schroff selbst (S. IX) die auf den Puls und die Temperatur bezüglichen von Lichtenfels und Fröhlich hervorhebt. Auch die verschiedenen toxikologischen Arbeiten von Professor Kurzak sind in jener Anstalt ausgeführt worden. Den vielen Freunden und Verehrern unsers pharmakologischen Matadors ist es gewiss eine erfreuliche Zugabe, bei den einzelnen Stoffen, die Schroff zu wissenschaftlichen Untersuchungen veranlassten, die Aufsätze, in welchen diese niedergelegt wurden, genannt zu sehen; wir erhalten so einen Ueberblick der hier und da zerstreuten Arbeiten, welche ihr Verfasser so pietätvoll als „Eigenthum des Instituts" bezeichnet, das ja ohne ihn nie zu der heutigen Blüthe gelangt wäre.

Der Inhalt des Buches ist in der Weise disponirt, dass nach einer historischen Einleitung (S. I — X) zunächst das Herbarium pharmaceuticum (S. 3 — 54), dann die pharmakognostischen Sammlungen nach den drei Naturreichen (Pflanzenreich S. 54—136, Thier-

reich S. 137—145, Mineralreich S. 146—150), hierauf die chemischen und pharmaceutischen Präparate (S. 151—163), endlich ein Anhang folgt, in welchem (S. 165—169) nachträglich eingelangte Droguen, darunter mehrere persische, von Dr. Polak erhaltene, ferner (S. 170—173) Instrumente und Apparate, so wie Bilderwerke und Bücher, welche dem Institute angehören, aufgezählt werden. Es mag vielleicht Manchem der Inhalt des Ganzen, mit Ausnahme der Einleitung, als trockne Indices erscheinen; für den Berufsgenossen sind sie das nicht, ihm athmet jede Zeile Leben, ihm weckt jeder Name Erinnerungen. Für diesen kleinen Kreis ist übrigens Schroff's Jubiläumsarbeit wohl vorzugsweise bestimmt, nicht für den grösseren Kreis der Aerzte, denen es vielleicht genügend erscheinen möchte, die Hauptsachen, Raritäten u. s. w. specificirt zu sehen. Ref. möchte in dem Cataloge der Droguen kaum etwas vermissen, dagegen glaubt er, dass im Herbarium füglich mancher Raum hätte gespart werden können, indem es doch Niemandem ausserhalb des Instituts von Interesse sein kann, ob dasselbe *Colchicum autumnale* von Neuwaldegg, von der Sophienalpe u. s. w. u. s. w., *Gladiolus communis* von Neu-Waldorf in Ungarn oder von Moosbrunn, *Juniperus communis* in Uebergängen zu *J. nana* u. s. w. besitzt; hier hätten etwaige Raritäten hervorgehoben und das Uebrige nur ziffermässig angegeben werden können. Uebrigens pflegt man ja bei Gelegenheitsschriften keinen Raum zu sparen und es handelt sich ja hier um eine Gelegenheitsschrift, ein Umstand, der unserer Ausstellung einigermassen die Spitze abbricht; indessen ist es doch geradezu Raumverschwendung, wenn z. B. *Lactuca scariola* fünf, *Mentha sylvestris* vier, *Origanum hirtum* drei Zeilen in Anspruch nimmt.

Aus dem Anhange (S. 165) ersehen wir, dass auch Schroff, wie viele andere Pharmakologen, an die Existenz einer *Rhynchosia excavata Schmidt*, welche ein berühmtes chinesisches Emmenagogum *Tsa-tsin* liefere, glaubt; die in vielen Blättern, politischen und unpolitischen, gebrachten Notizen über die Wirksamkeit des Mittels sind alle auf eine nicht eben wohlberüchtigte Persönlichkeit, den Dr. Schöpfer (!), zurückzuführen, der auch den Debit des namentlich „in Verbindung mit Chamillenthee" laut Annonce gegen Menstrualkolik „spätestens binnen 3 Tagen" helfenden Mittels in Händen hat, und ausserdem ein oder zwei, mit fürchterlich klingenden chinesischen Namen gezierte Antiepileptica, deren eines sicher nicht aus China kommt, sondern in Deutschland aus *Rad. Artemisiae* und *Curcuma* fabricirt wird, verkauft. Die ganze Geschichte vom Apotheker Schmidt und der romantische Diebstahl der Rhynchosia-Schote ist zweifelsohne im Hirne eines Mannes entstanden, der lange für Basse in Quedlinburg gearbeitet, und die minutiöse Zerkleinerung der fraglichen Tsa-tsin-Blätter, augenscheinlich absichtlich zur Erschwerung der Untersuchung gemacht, in Verbindung mit dem Rufe des Verkäufers, hätte die Pharmakologen und Pharmakognosten davor bewahren sollen, solche Schwindelwaare in ihre Sammlungen aufzunehmen.

Theodor Husemann.

Anleitung zur Kenntniss der natürlichen Familien der Phanerogamen. Ein Leitfaden zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Studium der speciellen Botanik von Dr. Johann Anton Schmidt. Stuttgart, in der Schweizerbarth'schen Verlagshandlung und Buchdruckerei. 1865.

Dieser Leitfaden enthält vorzugsweise in möglichst gedrängter Kürze die wichtigsten Verhältnisse der phanerogamischen Pflanzenfamilien, so weit sie für das allgemeine Studium in Deutschland Berücksichtigung finden können. Die aussereuropäischen Familien, welche kein oder nur selten ein Material für die Untersuchung abgeben, sind ganz unberücksichtigt geblieben oder nur kurz angedeutet.

Im Eingange V bis XVIII finden wir zuerst eine tabellarische Uebersicht der in dem Buche abgehandelten Familien mit ihrem Hauptcharakter, die wichtigsten Merkmale in kurzen und scharf begrenzten Umrissen beschrieben, ähnlich wie es in den Werken von Lindley über die natürlichen Pflanzenfamilien geschehen ist, vorgeführt. Z. B.

I. Angiospermae. A. Dicotyledones. Ranunculaceae. Kelch 3—5blätterig; Blumenkrone regel- oder unregelmässig; Staubgefässe zahlreich, selten 5—10; Pistille zahlreich, seltener 3—5 oder nur 1. Kräuter oder Schlingsträucher ohne Nebenblätter.

Cupuliferae. Staubgefässblth. in Kätzchen; Pistillblüthenstände kreiselförmig; Staubgefässe 8—12 mit unzertheilten Antheren; Fruchtknoten vom Perigon gekrönt, 3—6fächerig, mehreiig; Nüsse einfächerig, einsamig, einzeln oder mehrere von einer Becherhülle umgeben. Blüthen monoecisch. Bäume mit wechselnden, meist einfachen Blättern und hinfälligen Nebenblättern.

B. Monocotyledones. Scitamineae. Perigon unregelmässig; Staubgefässe frei, 1—6; Fruchtknoten 3fächerig; Samenträger achselständig. Aromatische Landpflanzen.

II. Gymnospermae. Die Familien der *Coniferae* und *Cycadeae.* Darnach folgen die Erklärungen der wichtigsten Kunstausdrücke, die in dem Werke vorkommenden Abkürzungen und Zeichen u. s. w.

Der Haupttheil des Werkes beginnt pag. 1 bis 337 mit den ausführlichen Beschreibungen der in dem Buche enthaltenen Familien. Z. B.

Phanerogamae L. Spermatophyta Willk. Anthophyta Al. Br. Pflanzen mit Blüthen, welche die wesentlichen Organe, die zur Fortpflanzung bestimmten Staubblätter (*Stamina*) und Fruchtblätter (*Carpophylla*) besitzen etc.

Angiospermae Brong. Bedecksamige Pflanzen.

A. Dicotyledones Juss. Die Gefässbündel der Stämme oder Stengel sind kreisförmig geordnet etc. Bei den Familien der Berberideen, Nymphaeaceen, Papaveraceen, Amaranthaceen, Phytolacceen, Nyctagineen, Piperaceen kommen als Anomalien auch zerstreute Gefässbündel, wie bei den Monocotyledonen, vor. Die Dicotyledonen keimen bekanntlich mit 2 gegenständigen Keimblättern; Ausnahme davon machen die mit einer Knollenwurzel versehenen Arten, wie *Ranunculus Ficaria*, die *Corydalis-* und *Cyclamen*-Arten, *Carum Bulbocastanum*, *Bunium creticum* etc. entwickeln sich nur

mit einem Keimblatt; die *Cuscuta-* und *Orobanche*-Arten, wie auch *Monotropa*, als Schmarotzerpflanzen, keimen ohne Keimblatt.

Bei den Beschreibungen der Familien sind angegeben: die wichtigste Literatur, die Diagnose, die wesentlichen Anomalien, der allgemeine Charakter, die geographische Verbreitung der Pflanzenarten; dann die bemerkenswerthen Gattungen und Arten, meistens nur dem Namen nach vorgeführt, aber mit lehrreichen und meist interessanten Anmerkungen versehen. Z. B. pag. 22:

Resedaceae De Cand. Theor. edit. I. pag. 214.

Literatur. J. Müller, Monographie de la famille des Resédacées. Zürich 1857. — Buchanan, Beiträge zur Morphologie der Reseda. (Botan. Ztg. 1853. No. 20—21.)

Diagnose. Unregelmässig blühende, polypetale Dicotyledonen, mit einseitig entwickeltem, drüsigen und scheibenartigen Blüthenboden, aus welchem die meistens dodecandrischen Staubgefässe entspringen, mit an der Spitze offenen, einfächerigen Fruchtknoten; 3—5 Narben, wandständigen Samenträgern, kapselartigen Früchten und eiweisslosem Samen mit gekrümmtem Keime.

Anomalien. *Achradenus DC.* (Nordamerika) ist apetal und hat beerenartige Früchte. *Oligomeris Camb.* (*Cap.*) fehlt in der Blüthe die drüsige Scheibe.

Allgemeiner Charakter. Einjährige oder ausdauernde Kräuter, zuweilen auch etwas strauchartig. Blätter wechselnd, bald einfach oder bald fiedertheilig zerschnitten, mit drüsenartigen, nebenblattähnlichen Anhängseln, die jedoch zuweilen verkümmern. Blüthen in Trauben oder Aehren, sehr unregelmässig. Kelch 4—7theilig, bleibend. Blumenblätter meist 5, sehr ungleich, einige schmal lineal, andere grösser, mit schuppenartig verbreitetem Nagel und 3—7spaltiger oder fein zerschlitzter Platte. Die Unregelmässigkeit der Blüthe wird besonders durch die schiefe, einseitige Entwickelung des Blüthenbodens bedingt. Fruchtknoten frei, einfächerig, aus 3—5 Fruchtblättern gebildet, auf dem Scheitel nicht vollständig geschlossen. Narben meistens 3—5; Samenknospen wandständig (Campylotrop). Samen nierenförmig, eiweisslos.

Anmerkungen. Die Resedaarten zeigen nicht selten verschiedenartige Missbildungen, insbesondere finden sich bei *Reseda luteola L.* häufig wiederholt sprossende Blüthen, auch abnorme Verlängerung des Blüthenbodens, vermöge welcher der Fruchtknoten ganz nach dem Typus der Capparideen langgestielt aus der Blüthe hervorragt. Eine solche Durchwachsung der Blüthe findet sich auch bei *Reseda alba L.*, *R. odorata L.* und *R. Phyteuma L.* Lehrreiche Antholysen und Umwandlungsformen beobachtete man bei den Samenknospen der *Reseda alba L.*, welche alle Stufen der Zweigbildung mit Andeutung einer Blüthenbildung zeigten. Wigand (Teratol. 59).

Geographische Verbreitung. Die Resedaceen sind besonders einheimisch in der Mittelmeerregion von Europa und Afrika. Einige Arten treten in Californien und andere in Asien auf.

Bemerkenswerthe Arten. *Reseda odorata L.* ⊙ (Egypten), bekannt durch ihren Wohlgeruch als Zierpflanze. *R. luteola L.* ⊙♂: der sogen. „Wau" liefert eine gelbe Farbe. *R. crystallina Webb.* ♂ (Canarische Inseln); die Fruchtknoten sind mit weissen Warzen besetzt. *R. alba L.* ⊙ Zierpflanze. *Astrocarpus sesamoides DC.* ♃ (Südeuropa); Früchte 5zählig und sternförmig ausgebreitet u. s. w.

Unter Anderem bemerkt auch der Verf. über die Verbreitung und Artenzahl der Labiaten, dass sie sich besonders in den gemässigten warmen Regionen vorfinden und den Mittelpunct ihrer Verbreitung in der Mittelmeergegend erreichen, nach Norden nach und nach an Artenzahl abnehmen und bestimmt ihre Artenzahl auf 1200.

B. Monocotyledones Juss. Die Stämme oder Stengel zeigen bei dem Querdurchschnitt zerstreute Gefässbündel, weder Markstrahlen noch eine concentrische Holzzone, wie bei den Dicotyledonen, und es fehlt ihnen auch die eigentliche Rinde. Die Blätter sind mit parallelen oder lagenartigen, sehr selten mit netzadrigen oder verzweigten Nerven versehen u. s. w.

Gymnospermeae. Nacktsamige Pflanzen.

Die Coniferen sind über die ganze Erde verbreitet, finden sich sowohl im äussersten Norden, wie in den heissen Tropengegenden. Ihr hauptsächliches geselliges Vorkommen ist in der nördlichen gemässigten Zone, sie machen dort einen charakteristischen Bestandtheil der Vegetation aus und es herrschen dort vorzugsweise die Abietineen vor. In Asien, besonders in Vorderasien, China, Japan, herrschen die Cupressineen, Abietineen und Taxineen; in Südamerika die Araucarien, in Australien die Podocarpeen und Araucarien, und *Callitris quadrivalvis* ist eines von den Nadelhölzern, welches in dem daran armen Afrika wächst. Nach dem Verf. ist die Artenzahl der Nadelhölzer noch keineswegs erschöpft.

Das Obige scheint uns hinreichend, um den Nutzen des Werkes, wie den reichen Inhalt, als Leitfaden zum Studium der phanerogamischen Pflanzenfamilien, besonders als Nachhülfe bei Vorlesungen und auch zum Selbststudium, im Allgemeinen beurtheilen zu können. Der Verf. führt uns in dem Buche nicht allein in einem übersichtlichen Zusammenhange nach dem dermaligen Stande der Wissenschaft in diesen Zweig der Botanik ein, sondern begründet auch in richtiger Gliederung, dem Zwecke vollkommen entsprechend, die phanerogamischen Pflanzenfamilien. Bei jeder einzelnen Familie sind die Gattungen und Arten mit ihren systematischen Namen, der Autor, die Ausdauer und das Vaterland angegeben; dann werden die Producte, welche die Pflanzen in medicinischer oder technischer Beziehung liefern, im Allgemeinen besprochen. Andeutungen von speciellen Diagnosen für Gattungen und Arten sind sehr selten beigegeben, aber desto mehr sind die Abweichungen von der Regel (Anomalien) derselben und sonstige lehrreiche Anmerkungen hervorgehoben, und es kann die ganze Arbeit jedem Botaniker unbedenklich empfohlen werden.

Dr. Löhr.

General-Rechnung
des
Apotheker-Vereins in Norddeutschland.

Vereins-Rechnung vom Jahre 1864.

No.	Einnahme.	Beiträge. ₰	sgr
	I. Bezirksdirectorium am Rhein.		
	1. Kreis Cöln.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Löhr, Bezirksdir., Ap. in Cöln	4	—
2	Albers, Ap. in Kerpen	4	—
3	Claudi, Ap. in Mühlheim	4	—
4	Closset, Ap. in Cöln	4	—
5	Dahmen, Ap. in Stommeln	4	—
6	van Galen, Ap. in Cöln	4	—
7	Dr. v. Garzen, Ap. das.	4	—
8	Hartmann, Ap. das.	4	—
9	Heidrich, Ap. das.	4	—
10	Kirchheim, Ap. das.	4	—
11	Kölver, Ap. das.	4	—
12	Krebs, Droguist das.	4	—
13	Marder, Ap. in Gummersbach	4	—
14	Dr. Richter, Ap. in Cöln	4	—
15	Röttgen, Ap. das.	4	—
16	Schlüter, Ap. das.	4	—
17	Wrede, Ap. das.	4	—
	Summa	68	—
	2. Kreis Aachen.		
	Von den Herren:		
1	Baumeister, Kreisdir., Ap. in Inden	4	—
2	Becker, Ap. in Eschweiler	4	—
3	Bodifée, Ap. in Jülich	4	—
4	Esser, Ap. in Aldenhofen	4	—
5	Dr. Monheim, Ap. in Aachen	4	—
6	Wetter, Ap. in Stollberg	4	—
	Summa	24	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	3. Kreis Bonn.		
	Von den Herren:		
1	Wrede, Kreisdir., Ap. in Bonn	4	—
2	Beckhaus, Ap. das.	4	—
3	Dr. Bender, Ap. in Coblenz	4	—
4	Claren, Ap. in Zülpich	4	—
5	Dewies, Ap. in Ründeroth	4	—
6	Dietz, Ap. in Neuwied	4	—
7	Happ, Ap. in Meyen	4	—
8	Kleitsch, Ap. in Bonn	4	—
9	Nienhaus, Chemiker in Coblenz	4	—
10	Dr. Schaper, Med.-Rath das.	4	—
11	Schliwa, Ap. das.	4	—
12	Staud, Ap. in Ahrweiler	4	—
13	Thraen, Ap. in Neuwied	4	—
14	Wachendorf, Ap. in Bonn	4	—
	Summa	56	—
	4. Kreis Crefeld.		
	Von den Herren:		
1	Richter, Kreisdir., Ap. in Crefeld	4	—
2	Becker, Ap. in Hüls	4	—
3	Diepenbrock, Ap. in Rheinberg	4	—
4	van Gartzen, Ap. in Uerdingen	4	—
5	Kalker, Ap. in Willich	4	—
6	Kohhé, Ap. in Crefeld	4	—
7	Kreitz, Ap. das.	4	—
8	Dr. Kühze, Ap. das.	4	—
9	Leucken, Ap. in Süchteln	4	—
10	Rodering, Ap. in Kempen	4	—
11	v. d. Trappen, Ap. in Mörs	4	—
	Summa	44	—
	5. Kreis Duisburg-Essen.		
	Von den Herren:		
1	Bellingrodt, Kreisdir., Ap. in Oberhausen	4	—
2	Baum, Ap. in Borbeck	4	—
3	Biegmann, Ap. in Duisburg	4	—
4	Elfferding, Ap. in Dinslaken	4	—
5	Grevel, Ap. in Steele	4	—
6	Hofius, Ap. in Werden	4	—
7	Klönne, Ap. in Mülheim a. d. Ruhr	4	—
8	Korte, Ap. in Essen	4	—
9	Mellinghoff, Ap. in Mühlheim	4	—
10	Overhamm, Ap. in Werden	4	—
11	Pickhardt, Ap. in Mühlheim.	4	—
12	Dr. Rebling, Ap. in Essen	4	—
13	Sabel, Ap. das.	4	—
14	Schnabel, Ap. das.	4	—
	Summa	56	—

Digitized by Google

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	6. Kreis Düsseldorf.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Schlienkamp, Director, Ap. in Düsseldorf .	4	—
2	Dr. Bausch, Kreisdir., Ap. das.	4	—
3	vom Berg, Ap. in Hilden	4	—
4	Buchholz, Ap. in Düsseldorf	4	—
5	Cönen, Ap. in Viersen	4	—
6	Delhongue, Ap. in Dormagen	4	—
7	Feldhaus, Ap. in Neuss	4	—
8	Füller, Ap. in Kaiserswerth	4	—
9	Jansen, Ap. in Jüchen	4	—
10	Kerckhoff, Ap. in Wewelinghoven	4	—
11	Riedel, Ap. in Rheydt	4	—
12	Ruer, Ap. in Düsseldorf	4	—
13	Scholl's Wwe. in Ratingen	4	—
14	Wetter, Ap. in Düsseldorf	4	—
	Summa .	56	—
	7. Kreis Elberfeld.		
	Von den Herren:		
1	Blank, Kreisdir., Ap. in Elberfeld	4	—
2	Cobet, Ap. in Schwelm	4	—
3	Dörr, Ap. in Wulfrath	4	—
4	Gustke, Ap. in Opladen	4	—
5	Lehmann, Rentier in Bonn	4	—
6	Neumann, Ap. in Unter-Barmen	4	—
7	Neunerdt, Ap. in Mettmann	4	—
8	Paltzow, Ap. in Solingen	4	—
9	Schreiber, Ap. in Wald	4	—
10	Schwickerath, Ap. in Solingen	4	—
11	Struck, Ap. in Elberfeld	4	—
12	Winkler, Ap. in Bourscheid	4	—
	Summa .	48	—
	8. Kreis Emmerich.		
	Von den Herren:		
1	van Geldern, Kreisdir., Ap. in Cleve	4	—
2	Fritsch, Ap. in Uedem	4	—
3	Hartleb, Ap. in Issum	4	—
4	Hortmann, Ap. in Elten	4	—
5	Maxein, Ap. in Cleve	—	—
6	Neunert, Ap. in Xanten	4	—
7	Otto, Ap. in Cranenburg	4	—
8	Schuymer, Ap. in Amsterdam	4	—
	Summa .	28	—

Digitized by Google

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	9. Kreis Schwelm.		
	Von den Herren:		
1	Demminghoff, Kreisdir., Ap. in Schwelm . . .	4	—
2	Augustin, Ap. in Remscheid	4	—
3	Kühze, Ap. in Geselsberg	4	—
4	E. Kühtze, Ap. in Lennep	4	—
5	Lampe, Ap. in Wermelskirchen	4	—
6	Leverkus, Fabrikant in Mühlheim	4	—
7	Lüdorff, Ap. in Lüttringhausen	4	—
8	Schmidt, Ap. in Vörde	4	—
9	Schneider, Ap. in Kronenberg	4	—
10	Schwarz, Ap. in Rade	4	—
	Summa .	40	—
	10. Kreis Trier.		
	Von den Herren:		
1	Wurringen, Kreisdir., Ap. in Trier	4	—
2	Emans, Ap. das.	4	—
3	Ingenlath, Ap. in Merzig	4	—
4	Linn, Ap. in Hermeskiel	4	—
5	Schäfer, Ap. in Trier	4	—
6	Schmelzer, Ap. das.	4	—
7	Schröder, Ap. in Wittlich	4	—
8	Veling, Ap. in Hillesheim	4	—
	Summa .	32	—
	11. Kreis St. Wendel.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Riegel, Kreisdir., Ap. in St. Wendel . . .	4	—
2	Becking, Ap. in Saarlouis	4	—
3	H. Dörr, Ap. in Idar	4	—
4	L. Dörr, Ap. in Oberstein	4	—
5	Foertsch, Ap. in St. Johann	4	—
6	Girshausen, Ap. in Neuenkirchen	4	—
7	Gleimann, Ap. in Birkenfeld	4	—
8	Kiefer, Ap. in Saarbrücken	4	—
9	Koch, Ap. das.	4	—
10	Polstorf, Ap. in Krenznach	4	—
11	Retienne, Ap. in Lebach	4	—
12	Roth, Ap. in Heerstein	4	—
13	Roth, Ap. in Ottweiler	4	—
14	Strassburger, Ap. in Saarlouis	4	—
15	Wandesleben, Ap. in Sobernheim	4	—
	Summa .	60	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Thlr	sgr
	12. Kreis Wesel.	4	—
	Von den Herren:	4	—
1	Maubach, Kreisdir., Ap. in Wesel	4	—
2	v. Gimborn, Ap. in Emmerich	4	—
3	Gripekoven, Ap. in Rees	4	—
4	Koch, Ap. in Isselburg	4	—
5	Müller, Ap. in Wesel	4	—
6	Rauch, Ap. in Emmerich	4	—
7	Schmithals, Ap. in Büderich	4	—
	Summa .	28	—
	II. Bezirksdirectorium Westphalen.		
	1. Kreis Ruhr.		
	Von den Herren:		
1	Bädecker, Kreisdir., Ap. in Witten	4	—
2	Dr. v. d. Marck, Bezirksdir., Ap. in Hamm . .	4	—
3	Bösenhagen, Ap. in Menden	4	—
4	Deuss, Ap. in Lüdenscheid	4	—
5	Dieckerhof, Ap. in Dortmund	4	—
6	Feldhaus, Ap. in Altena	4	—
7	Flügel, Ap. in Bochum	4	—
8	Funke, Ap. in Hagen	4	—
9	Gerhardi, Ap. in Halver	4	—
10	Gödecke, Ap. in Langendreer	4	—
11	Happe, Ap. in Limburg	4	—
12	Henke, Ap. in Unna	4	—
13	Hermanni, Ap. in Brekerfeld	4	—
14	Kannegiesser, Ap. in Herdecke	4	—
15	Liebeau, Ap. in Hörde	4	—
16	Overhoff, Ap. in Iserlohn	4	—
17	Redeker, Ap. in Hamm	4	—
18	Schemmann, Ap. in Hagen	4	—
19	Schmitz, Ap. in Letmathe	4	—
20	Schmitz, Ap. in Wattenscheid	4	—
21	Schramm, Ap. in Gelsenkirchen	4	—
22	Schulze, Ap. in Hemmerde	4	—
23	Tripp, Ap. in Camen	4	—
24	Thummius, Ap. in Lünen	4	—
25	Vielhaber, Ap. in Bochum	4	—
26	Weeren, Ap. in Hattingen	4	—
27	Wigginghaus, Ap. in Schwerte	4	—
28	Walter, Ap. in Meinertshagen	4	—
29	Welter, Ap. in Iserlohn	4	—
	=	116	—
	Für 2 Expl. der pharm. Zeitung ab .	1	18
	Summa .	114	12

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	2. Kreis Herford.		
	Von den Herren:		
1	Dr. O. Aschoff, Kreisdir., Ap. in Herford . .	4	—
2	Dr. Aschoff, Ap. in Bielefeld	4	—
3	Baumann, Ap. in Versmold	4	—
4	Höpcker Aschoff, Ap. in Herford	4	—
5	Kronig, Ap. in Gütersloh	4	—
6	Reubert, Ap. in Halle	4	—
7	Röttscher, Ap. in Wiedenbrück	4	—
8	Dr. Schreiber, Ap. in Bielefeld	4	—
9	Smit, Ap. in Engen	4	—
10	Sonneborn, Ap. in Spenge	4	—
11	Steiff, Ap. in Rheda	4	—
12	Upmann, Ap. in Schildesche	4	—
13	Witter, Ap. in Werther	4	—
14	Ziegeler, Ap. in Bergholzhausen	4	—
	=	56	—
	Ab für 2 Quart. der pharm. Zeitung .	—	12
	Summa .	55	18
	3. Kreis Lippe.		
	Von den Herren:		
1	Overbeck, Director, Med.-Rath in Lemgo . . .	4	—
2	Dr. Overbeck, Kreisdir., Ap. das.	4	—
3	Arcularius, Ap. in Horn	4	—
4	Becker, Ap. in Hohenhausen	4	—
5	Becker, Ap. in Varenholz	4	—
6	Beissenhirtz Erben in Lage	4	—
7	Brandes, Ap. in Salzuflen	4	—
8	Dieterichs, Ap. in Barntrup	4	—
9	Heynemann, Ap. in Lemgo	4	—
10	Hugi, Med.-Rath, Ap. in Pyrmont	4	—
11	Koch, Ap. in Blomberg	4	—
12	Melm, Ap. in Oerlinghausen	4	—
13	Quentin, Hof-Ap. in Detmold	4	—
14	Schöne, Ap. in Bösingfeld	4	—
15	Wachsmuth, Ap. in Schwalenberg	4	—
16	Wessel, Ap. in Detmold	4	—
	Summa .	64	—
	4. Kreis Lippstadt-Arnsberg.		
	Von den Herren:		
1	Christel, Kreisdir., Ap. in Lippstadt	4	—
2	Ehlert, Ap. in Winterberg	4	—
3	Evers, Admin. in Schmallenberg	4	—
4	Framm, Ap. in Medebach	4	—
5	Haase, Ap. in Erwitte	4	—
6	d'Hanterive, Ap. in Arnsberg	4	—
	Latus .	24	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	Transport .	24	—
7	Hillenkamp, Ap. in Brilon	4	—
8	Hoynk, Ap. in Allendorf	4	—
9	Iskenius, Ap. in Stadtberge	4	—
10	Keil, Ap. in Arnsberg	4	—
11	Murdfield, Ap. in Hovestadt	4	—
12	Schneider, Ap. in Rüthen	4	—
13	Sydow, Ap. in Elspe	4	—
14	Tidden, Ap. in Lippstadt	4	—
15	Ullrich, Ap. in Belcke	4	—
16	Walter, Ap. in Soest	4	—
17	Wrede, Ap. in Meschede	4	—
	Summa .	68	—
	5. Kreis Minden.		
	Von den Herren:		
1	Wilken, Kreisdir., Ap. in Minden	4	—
2	Faber, Director, Ap. in Minden	4	—
3	Becker, Ap. das.	4	—
4	Biermann, Ap. in Bünde	4	—
5	Braun, Ap. in Hausberge	4	—
6	Doench, Ap. in Vlotho	4	—
7	Graf, Ap. in Sachsenhagen	4	—
8	Hartmann, Ap. in Oldendorf	4	—
9	Hellmar, Ap. in Petershagen	4	—
10	Dr. Höcker, Med.-Ass., Ap. in Bückeburg . .	4	—
11	König, Hof-Ap. das.	4	—
12	Lüdersen, Ap. in Bad Nenndorf	4	—
13	Ohly, Ap. in Lübbecke	4	—
14	Pape, Ap. in Obernkirchen	4	—
15	Rike, Ap. in Bad Oynhausen	4	—
16	Dr. Ströwer, Ap. in Rinteln	4	—
17	Venghaus, Ap. in Rhaden	4	—
	Summa .	68	—
	6. Kreis Münster.		
	Von den Herren:		
1	Wilms, Kreisdir., Med.-Ass., Ap. in Münster .	4	—
2	Albers, Ap. in Lengerich	4	—
3	Albers, Ap. in Ibbenbühren	4	—
4	Aulike, Ap. in Münster	4	—
5	Behmer, Ap. in Billerbeck	4	—
6	vom Berge, Ap. in Werne	4	—
7	Borgstette, Ap. in Tecklenburg	4	—
8	Bracht, Ap. in Haltern	4	—
9	Brefeld, Ap. in Telgte	4	—
10	Brinkmann, Ap. in Borken	4	—
11	Dudenhausen, Ap. in Recklinghausen	4	—
12	Engelsing, Ap. in Altenberge	4	—
	Latus .	48	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport .	48	—
13	Eylardi, Ap. in Harsewinkel	4	—
14	Feldhaus, Ap. in Horstmar	4	—
15	Hackebram, Ap. in Dülmen	4	—
16	Hencke, Ap. in Lüdinghausen	4	—
17	Homann, Ap. in Nottuln	4	—
18	Dr. Knaup, Ap. in Bocholt	4	—
19	Kölling, Ap. in Münster	4	—
20	König, Ap. in Sendenhorst	4	—
21	Krauthausen, Ap. in Coesfeld	4	—
22	Krauthausen, Ap. in Epe	4	—
23	Krauthausen, Ap. in Münster	4	—
24	Kühtze, Ap. in Burgsteinfurt	4	—
25	Murdfield, Ap. in Rheine	4	—
26	Nienhaus, Ap. in Stadtlohn	4	—
27	Nottebohm, Ap. in Warendorf	4	—
28	Oelrichs, Ap. in Münster	4	—
29	Ohm, Ap. in Drensteinfurt	4	—
30	Plassmann, Ap. in Ermsdetten	4	—
31	Richter, Ap. in Coesfeld	4	—
32	Fürst Salm-Horstmar zu Schloss Varlar . . .	4	—
33	Sauer, Ap. zu Waltrop	4	—
34	Sauermost, Ap. in Vreden	4	—
35	Schmidt, Ap. in Gemen	4	—
36	Schröter, Ap. in Steinfurt	4	—
37	Speith, Ap. in Oelde	4	—
38	Starting, Ap. in Rhede	4	—
39	Tosse, Ap. in Buer	4	—
40	Unkenbold, Ap. in Ahlen	4	—
41	Vahle, Ap. in Olfen	4	—
42	Weddige, Ap. in Borken	4	—
43	Wesener, Ap. in Dorsten	4	—
44	Wünneberg, Ap. in Warendorf	4	—
	Dr. Karsch, Prof., 1 Expl. Archiv	4	—
	Summa .	180	—
	7. Kreis Paderborn.		
	Von den Herren:		
1	Giese, Kreisdir., Ap. in Paderborn	4	—
2	Becker, Admin. daselbst	4	—
3	Brand, Ap. das.	4	—
4	Kobbe, Ap. in Höxter	4	—
5	Reiss, Ap. in Peckelsheim	4	—
6	Rolffs, Ap. in Lippspringe	4	—
7	Rotgeri, Ap. in Rietberg	4	—
8	Sonneborn, Ap. in Delbrück	4	—
9	Uffeln, Ap. in Warburg	4	—
10	Veltmann, Ap. in Driburg	4	—
	Für verkaufte Journale	5	—
	Summa .	45	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	8. Kreis Siegen.		
	Von den Herren:		
1	Crevecoeur, Kreisdir., Ap. in Siegen	4	—
2	Cobet, Ap. in Laasphe	4	—
3	Göbel, Ap. in Allendorn	4	—
4	Göbel, Ap. in Altenbunden	4	—
5	Kubale, Ap. in Freudenberg	4	—
6	Kortenbach, Ap. in Burbach	4	—
7	Krämer, Ap. in Kirchen	4	—
8	Napp, Ap. in Crombach	4	—
9	Dr. Rittershausen, Ap. in Herborn	4	—
10	Wrede, Ap. in Siegen	4	—
	Summa .	40	—
	III. Bezirksdirectorium Hannover.		
	1. Kreis Hannover.		
	Von den Herren:		
1	Retschy, Bezirksdir., Berg-Comm., Ap. in Ilten	4	—
2	Stackmann, Kreisdir., Fabrikant in Lehrte . .	4	—
3	Angerstein, Commerzrath, Ap. in Hannover . .	4	—
4	Baumgart, Ap. in Rodewald	4	—
5	Begemann, Lehrer in Hannover	4	—
6	Bengen, Droguist das.	4	—
7	Brandé, Hof-Ap. das.	4	—
8	Capelle, Ap. in Springe	4	—
9	Erdmann, Ap. in Hannover	4	—
10	Friesland, Ap. in Linden	4	—
11	Guthe, Droguist in Hannover	4	—
12	Hildebrand, Berg-Commiss., Ap. das.	4	—
13	Jänecke, Ap. in Eldagsen	4	—
14	Redecker, Ap. in Neustadt	4	—
15	Rottmann, Berg-Comm., Ap. in Celle	4	—
16	Rump, Droguist in Hannover	4	—
17	Schulz, Ap. in Bissendorf	4	—
18	Dr. Sertürner, Ap. in Hameln	4	—
19	Stein, Ap. in Grohnde	4	—
20	Stromeyer, Berg-Comm., Ap. in Hannover . .	4	—
21	Stümcke, Ap. in Burgwedel	4	—
22	Teipel, Ap. in Winsen	4	—
23	Wackenroder, Ap. in Burgdorf	4	—
24	Wehrsen, Ap. in Hannover	4	—
	Für verkaufte Journale	1	—
	Summa .	97	—

Digitized by Google

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	2. Kreis Harburg.		
	Von den Herren:		
1	Schulze, Kreisdir., Ap. in Jork	4	—
2	Holtermann, Ap. in Verden	4	—
3	Hoppe, Ap. in Horneburg	4	—
4	Leddin, Ap. in Buxtehude	4	—
5	Leddin, Ap. in Harsefeld	4	—
6	Lohmeyer, Fr. Wwe., in Verden	4	—
7	Wattenberg, Ap. in Rotenburg	4	—
8	Wicke, Ap. in Tostedt	4	—
	Summa	32	—
	3. Kreis Hildesheim.		
	Von den Herren:		
1	Horn, Kreisdir., Ap. in Gronau	4	—
2	Bethe, Ap. in Clausthal	4	—
3	Deichmann, Berg-Comm., Ap. in Hildesheim	4	—
4	Degenhard, Ap. in Lamspringe	4	—
5	Grote, Ap. in Peine	4	—
6	Grünhagen, Ap. in Salzhemmendorf	4	—
7	Halle, Ap. in Hohenhameln	4	—
8	Iffland, Ap. in Elze	4	—
9	Löhr, Ap. in Bokenem	4	—
10	Lüders, Ap. in Alfeld	4	—
11	Schmidt, Ap. in Hildesheim	4	—
12	Soeffge, Ap. in Sarstedt	4	—
13	Stölter, Blutegelbändler in Hildesheim	4	—
14	Wedekin, Ap. das.	4	—
15	Weppen, Berg-Comm., Ap. in Markoldendorf	4	—
	Für verkaufte Journale	6	1/2
	=	66	1/2
	Ab 1 Expl. pharm. Zeitung	—	24
	Summa	65	6 1/2
	4. Kreis Hoya-Diepholz.		
	Von den Herren:		
1	Meyer, Kreisdir., Ap. in Syke	4	—
2	Bartels, Ap. in Wagenfeld	4	—
3	Behre, Ap. in Stolzenau	4	—
4	Bödecker, Ap. in Sulingen	4	—
5	Fröbling, Ap. in Bassum	4	—
6	Gevers, Ap. in Vilsen	4	—
7	Mühlenfeld, Ap. in Hoya	4	—
8	Müller, Ap. in Siedenburg	4	—
9	Noll, Ap. in Rethem	4	—
10	Oldenburg, Ap. in Nienburg	4	—
11	Sander, Ap. in Schwarme	4	—
	Latus	44	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	Transport .	44	—
12	Schwartz, Ap. in Harpstedt	4	—
13	Stakemann, Ap. in Brinkum	4	—
14	Wuth, Ap. in Diepholz	4	—
	Summa .	56	—
	5. Kreis Lüneburg.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Kraut, Kreisdir. in Hannover	4	—
2	Becker, Ap. in Uelzen	4	—
3	Bergmann, Ap. in Hannover	4	—
4	Busch Wwe. in Bergen	4	—
5	Dempwolf, Ap. in Dannenberg	4	—
6	Fraatz, Ap. in Hankensbüttel	4	—
7	Gebler, Ap. in Walsrode	4	—
8	v. Hadeln, Ap. in Brome	4	—
9	Halle, Ap. in Ebstorf	4	—
10	Leddies, Ap. in Gartow	4	—
11	Link, Ap. in Uelzen	4	—
12	Link, Ap. in Wittingen	4	—
13	du Mênil, Ap. in Wunstorf	4	—
14	Prollius, Ap. in Hannover	4	—
15	Sandhagen, Ap. in Lüchow	4	—
16	Schaper, Ap. in Soltau	4	—
17	Schröder, Ap. in Bevensen	4	—
	Verkaufte Journale	—	15
	Summa .	68	15
	6. Kreis Oldenburg.		
	Von den Herren:		
1	Münster, Kreisdir., Ap. in Berne	4	—
2	Bussmann, Ap. in Neuenburg	4	—
3	Detmer, Ap. in Oldenburg	4	—
4	Eichstädt, Ap. in Hooksiel	4	—
5	Fischer, Wwe., Ap. in Ovelgönne	4	—
6	Georgi, Ap. in Jever	4	—
7	Hansmann, Ap. in Atens	4	—
8	Harms, Ap. in Heppens	4	—
9	Hemmy, Ap. in Tossens	4	—
10	Jacobi, Ap. in Wildeshausen	4	—
11	Dr. Ingenohl, Fr. Wwe., Ap. in Hohenkirchen	4	—
12	Keppel, Erben, Ap. in Dinklage	4	—
13	Meidling, Ap. in Brake	4	—
14	Meyer, Ap. in Neuenkirchen	4	—
15	Müller, Ap. in Jever	4	—
16	Münster, Ap. in Jahde	4	—
17	de Reese, Ap. in Rodenkirchen	4	—
	Summa .	68	—

No.	Vereins-Rechnung. Einnahme.	Beiträge. ₰	sgr
	7. Kreis Osnabrück.		
	Von den Herren:		
1	Niemann, Kreisdir., Ap. in Neuenkirchen	4	—
2	Atenstedt, Ap. in Essen	4	—
3	v. d. Bussche-Hünefeld, Gutsbesitzer in Hünefeld	4	—
4	Ebermeyer, Ap. in Melle	4	—
5	Firnhaber, Ap. in Nordhorn	4	—
6	Götting, Ap. in Glandorf	4	—
7	Heinemann, Ap. in Iburg	4	—
8	Koke, Ap. in Dissen	4	—
9	Kemper, Ap. in Osnabrück	4	—
10	du Mesnil, Ap. das.	4	—
11	Meyer, Ap. das.	4	—
12	Neumann, Ap. in Lingen	4	—
13	Rump, Ap. in Fürstenau	4	—
14	Scheiber, Ap. in Melle	4	—
15	Sickmann, Ap. in Bramsche	4	—
16	Struck, Ap. in Buer	4	—
17	Weber, Ap. in Neuenhaus	4	—
	Summa	68	—
	8. Kreis Ostfriesland.		
	Von den Herren:		
1	v. Senden, Kreisdir., Ap. in Emden	4	—
2	Antoni, Ap. in Weener	4	—
3	Börner, Ap. in Leer	4	—
4	Detmers, Ap. in Hage	4	—
5	Drost, Admin. in Collinghorst	4	—
6	Eylerts, Ap. in Esens	4	—
7	Freese, Ap. in Marienhafe	4	—
8	Holle, Ap. in Detern	4	—
9	Kittel, Ap. in Dornum	4	—
10	Kohl, Ap. in Emden	4	—
11	Krull, Prov. das.	3	—
12	Kümmel, Ap. in Weener	4	—
13	Mecke, Ap. in Norden	4	—
14	Mein, Ap. in Gödens	4	—
15	Matthäi, Ap. in Jemgum	4	—
16	Plagge, Ap. in Anrich	4	—
17	Rötering, Ap. in Papenburg	4	—
18	Sander, Ap. in Norden	4	—
19	Schemerus, Ap. das.	4	—
20	Schuirmann, Ap. in Timmel	4	—
21	Seppeler, Ap. in Leer	4	—
22	Schrage, Ap. in Pewsum	4	—
23	Timmermann, Ap. in Bonda	4	—
24	Tönniessen, Ap. in Papenburg	4	—
	Summa	95	—

Digitized by Google

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	9. Kreis Stade.		
	Von den Herren:		
1	Pentz, Kreisdir., Ap. in Lesum	4	—
2	Drewes, Fr. Wwe., Ap. in Zeven	4	—
3	Gelpke, Ap. in Lamstedt	4	—
4	Hasselbach, Ap. in Dorum	4	—
5	Kerstens, Ap. in Stade	4	—
6	Knoch, Ap. in Rönneheck	4	—
7	Meyer, Ap. in Geestemünde	4	—
8	Müller, Ap. in Ottersberg	4	—
9	Oltermann, Ap. in Oberndorf	4	—
10	v. Pöllnitz, Ap. in Thedinghausen	4	—
11	Rasch, Ap. in Gnarrenburg	4	—
12	Rüpke, Ap. in Hagen	4	—
13	Ruge, Ap. in Neuhaus	4	—
14	Sarrazin, Ap. in Bederkesa	4	—
15	Stümcke, Ap. in Vegesack	4	—
16	Thaden, Ap. in Achim	4	—
17	Thun, Ap. in Visselhövede	4	—
18	Wuth, Ap. in Altenbruch	4	—
	Summa	72	—
	IV. Bezirksdirectorium Braunschweig.		
	1. Kreis Braunschweig.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Gerhardt, Kreisdir., Ap. in Wolfenbüttel	4	—
2	Dr. Herzog, Director, Ap. in Braunschweig	4	—
3	Braullecht, Ap. in Wendeburg	4	—
4	Buschmann, Droguist in Braunschweig	4	—
5	Drude, Ap. in Greene	4	—
6	W. Drude, Ap. in Harzburg	4	—
7	Dünhaupt, Partic. in Wolfenbüttel	4	—
8	Grote, Ap. in Braunschweig	4	—
9	Heinemann, Ap. in Langelsheim	4	—
10	Kahlert, Droguist in Braunschweig	4	—
11	Kellner, Ap. in Stadtoldendorf	4	—
12	Kohlank, Ap. in Ilsenburg	4	—
13	Kubel, Ap. in Eschershausen	4	—
14	Mackensen, Hof-Ap. in Braunschweig	4	—
15	Nehring, Ap. in Lehre	4	—
16	Ohme & Weitsch, Droguisten in Braunschweig	4	—
17	Pollstorf, Prof., Ap. in Holzminden	4	—
18	Tiemann, Ap. in Braunschweig	4	—
19	Völker, Ap. in Bodenburg	4	—
20	Weichsel, Ap. in Lichtenberg	4	—
	Summa	80	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	Transport .	52	—
14	Schultze, Ap. in Bützow	4	—
15	Schumacher, Ap. in Marlow	4	—
16	Sievers, Ap. in Neu-Buckow	4	—
17	Stahr, Ap. in Gnoyen	4	—
18	Wettering, Ap. in Brüel	4	—
	Summa .	72	—
	2. Kreis Güstrow.		
	Von den Herren:		
1	Hollandt, Kreisdir., Ap. in Güstrow	4	—
2	Brun, Ap. das.	4	—
3	Eichbaum, Ap. in Goldberg	4	—
4	Grischow, Ap. in Criwitz	4	—
5	Krull, Ap. in Waren	4	—
6	Lüdemann, Ap. in Krakow	4	—
7	Müller, Ap. in Güstrow	4	—
8	Müller, Ap. in Malchow	4	—
9	Reinhard, Ap. in Neukahlen	4	—
10	Rotger, Ap. in Sternberg	4	—
11	Scheel, Ap. in Teterow	4	—
12	Schlosser, Ap. in Röbel	4	—
13	Schumacher, Ap. in Parchim	4	—
	=	52	—
	Für 1 Expl. Zeitung ab	—	24
	Summa .	51	6
	3. Kreis Schwerin.		
	Von den Herren:		
1	Sarnow, Kreisdir., Hof-Ap. in Schwerin . . .	4	—
2	Dietrichs, Ap. in Grevesmühlen	4	—
3	Engelhardt, Ap. in Boitzenburg	4	—
4	Dr. Fenkhausen, Ap. in Schwerin	4	—
5	Francke, Ap. das.	4	—
6	Gädeke, Ap. in Neustadt	4	—
7	Dr. Gädtke, Ap. in Dömitz	4	—
8	Kahl, Ap. in Hagenow	4	—
9	Ludwig, Ap. in Wittenburg	4	—
10	Sass, Ap. in Schönberg	4	—
11	Schumann, Ap. in Ludwigslust	4	—
12	Wasmuth, Ap. in Wittenburg	4	—
13	Windhorn, Ap. in Boitzenburg	4	—
14	Würger, Ap. in Klütz	4	—
	Dr. Litzmann, Ober-Med.-Rath in Gadebusch, für 1 Exempl. Archiv	2	15
	Summa .	58	15

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	4. Kreis Stavenhagen.		
	Von den Herren:		
1	Fischer, Kreisdir., Ap. in Friedland	4	—
2	v. Boltenstern, Ap. in Neubrandenburg . . .	4	—
3	Dautwitz, Ap. in Neustrelitz	4	—
4	Giessler, Ap. in Fürstenberg	4	—
5	Heyden, Ap. in Stargard	4	—
6	Dr. Scheven, Ap. in Malchin	4	—
7	Teussler, Ap. in Woldegk	4	—
8	Rieck, Ap. in Stavenhagen	4	—
	Summa .	32	—
	VI. Bezirksdirectorium Bernburg-Eisleben.		
	1. Kreis Bernburg.		
	Von den Herren:		
1	Brodkorb, Bezirksdir., Ap. in Halle	4	—
2	Dr. Bley, Med.-Rath, Oberdir., Ap. in Bernburg	4	—
3	G. Bley, Ap. das.	4	—
4	Cramer, Ap. in Cöthen	4	—
5	Edel, Ap. in Plötzkau	4	—
6	Feige, Ap. in Löbejün	4	—
7	Heise, Ap. in Cöthen	4	—
8	Hoffmann, Ap. in Bernburg	4	—
9	v. Lengerken, Hof-Ap. in Ballenstädt	4	—
10	Lüdecke, Ap. in Cönnern	4	—
11	Meyer, Ap. in Gernrode	4	—
12	Molter, Ap. in Nienburg	4	—
13	Morgenstern, Ap. in Bernburg	4	—
14	Niebuhr, Ap. in Suderode	4	—
15	Schilbach, in Gröbzig	4	—
16	Schild, Ap. in Güsten	4	—
17	Dr. Tuchen, Ap. in Stassfurt	4	—
18	Wagner, Med.-Assess. in Hoym	4	—
	Summa .	72	—
	2. Kreis Bobersberg.		
	Von den Herren:		
1	Knorr, Kreisdir., Ap. in Sommerfeld	4	—
2	Blase, Ap. in Gassen	4	—
3	Curtius, Ap. in Sorau	4	—
4	Euchler, Ap. in Pförten	4	—
5	Köhler, Ap. in Forst	4	—
6	Kühn, Ap. in Bobersberg	4	—
7	Ludwig, Hof-Ap. in Crossen	4	—
8	Nicolai, Ap. in Tribel	4	—
9	Thalheim, Ap. in Guben	4	—
	Peckolt, Ap. in Cantagallo	3	—
	Summa .	39	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	3. Kreis Dessau.		
	Von den Herren:		
1	Reissner, Med.-Ass., Kreisdir., Ap. in Dessau	4	—
2	Dr. Geiss, Ap. in Aken	4	—
3	Kahleiss, Ap. in Badegart	4	—
4	Leidold, Ap. in Belzig	4	—
5	Meyer, Ap. in Dessau	4	—
6	Porse, Ap. in Roslau	3	20
7	Voley, Ap. in Bernburg	4	—
8	Herzogl. Medic. Bibliothek daselbst	4	—
	Summa	31	20
	4. Kreis Eilenburg.		
	Von den Herren:		
1	Jonas, Kreisdir., Ap. in Eilenburg	4	—
2	Bredemann, Ap. in Pretsch	4	—
3	Dalitsch, Ap. in Landsberg	4	—
4	Freiberg, Ap. in Delitsch	4	—
5	Heinrich, Ap. in Prettin	4	—
6	Kahleyss, Ap. in Kemberg	4	—
7	Klettner, Ap. in Elsterwerda	4	—
8	Knibbe, Ap. in Torgau	4	—
9	Krause, Ap. in Schilda	4	—
10	Lichtenberg, Ap. in Mühlberg a. d. E.	4	—
11	Pfotenhauer, Ap. in Delitzsch	4	—
12	Richter, Ap. in Wittenberg	4	—
13	Schröder, Ap. in Liebenwerda	4	—
14	Schröder, Ap. in Schmiedeberg	4	—
15	Violet, Ap. in Annaburg	4	—
16	Wietzer, Ap. in Torgau	4	—
	Summa	64	—
	5. Kreis Eisleben.		
	Von den Herren:		
1	Giseke, Kreisdir., Ap. in Eisleben	4	—
2	Bernardi, Ap. in Mansfeld	4	—
3	Bley, Ap. in Aschersleben	4	—
4	Bonte, Ap. in Hettstädt	4	—
5	Dominik, Ap. in Rossla	4	—
6	Hässler, Ap. in Eisleben	4	—
7	Helmkampf, Ap. in Sandersleben	4	—
8	Hammer, Ap. in Gerbstädt	4	—
9	Krüger, Ap. in Aschersleben	4	—
10	Marschhausen, Ap. in Stolberg	4	—
11	Müller, Ap. in Sangershausen	4	—
12	Poppe, Ap. in Artern	4	—
13	Tegetmeyer, Ap. in Kelbra	4	—
	Summa	52	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	6. Kreis Halle.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Colberg, Kreisdir., Ap. in Halle	4	—
2	Dr. Francke, Ap. das.	4	—
3	Gressler, Fabrikant das.	4	—
4	Hahn, Assessor, Ap. in Merseburg	4	—
5	Hecker, Ap. in Nebra	4	—
6	Hornemann, Ap. in Halle	4	—
7	Neumann, Ap. in Querfurt	4	—
8	Schnabel, Ap. in Merseburg	4	—
9	Struve, Ap. in Schraplau	4	—
	Summa	36	—
	7. Kreis Luckau.		
	Von den Herren:		
1	Schumann, Kreisdir., Ap. in Golssen	4	—
2	Jacob, Ap. in Luckau	4	—
3	Kiess, Ap. in Senftenberg	4	—
4	Klamroth, Ap. in Spremberg	4	—
5	Lutze, Ap. in Finsterwalde	4	—
6	Morgen, Ap. in Peitz	4	—
7	Dr. Rosenberg, Ap. in Ruhland	4	—
8	Weck, Ap. in Schlieben	4	—
	Summa	32	—
	8. Kreis Naumburg.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Tuchen, Kreisdir., Ap. in Naumburg	4	—
2	Broche, Ap. das.	4	—
3	Gause, Ap. in Kösen	4	—
4	Gerlach, Ap. in Crossen	4	—
5	Gräf, Ap. in Weissenfels	4	—
6	Guichard, Ap. in Zeitz	4	—
7	Lindner, Ap. in Teubern	4	—
8	Lindner, Assessor, Ap. in Weissenfels	4	—
9	Pusch, Ap. in Lützen	4	—
10	Dr. Schröder, Ap. in Zeitz	4	—
11	Stutzbach, Ap. in Hohenmölsen	4	—
12	Trommsdorff, Assessor, Ap. in Cölleda	4	—
13	Wimmel, Ap. in Kaina	4	—
	Summa	52	—
	VII. Bezirksdirectorium Kurhessen.		
	1. Kreis Cassel.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Wild, Bezirksdir., Ober-Med.-Ass. in Cassel	4	—
2	Blass, Ap. in Felsberg	4	—
	Latus	8	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport .	8	—
3	Braun, Ap. in Cassel	4	—
4	Brock, Ap. das.	4	—
5	Gläsner, Ap. das.	4	—
6	Hasselbach, Ap. in Fritzlar	4	—
7	Hilgenberg, Ap. in Treysa	4	—
8	Dr. Hübener, Ap. in Fulda	4	—
9	Leister, Ap. in Volkmarsen	4	—
10	Leister, Ap. in Wolfhagen	4	—
11	Lipp, Ap. in Cassel	4	—
12	Nagell, Hof-Ap. das.	4	—
13	Pfeffer, Ap. in Grebenstein	4	—
14	Sander, Ap. in Hof-Geismar	4	—
15	Seyd, Ap. in Charité	4	—
16	Seyd, Droguist in Cassel	4	—
17	Sievers, Ap. das.	4	—
18	Wagner, Ap. in Gross-Almerode	4	—
	=	72	—
	Für Zeitungen ab	—	24
	Summa .	71	6

2. Kreis Corbach.

No.	Von den Herren:	ℛ	sgr
1	Kümmell, Kreisdir., Ap. in Corbach	4	—
2	Bellinger, Ap. in Rhoden	4	—
3	Göllner, Ap. in Wildungen	4	—
4	Götte, Ap. in Mengeringhausen	4	—
5	Hassenkamp, Ap. in Frankenberg	4	—
6	Heinzerling, Ap. in Vöhl	4	—
7	Dr. Henke, Hof-Ap. in Arolsen	4	—
8	König, Ap. in Adorf	4	—
9	Sartorius, Ap. in Corbach	4	—
10	Schütz, Ap. in Waldungen	4	—
11	Waldschmidt, Ap. in Sachsenhausen	4	—
12	Weidemann, Ap. in Jesberg	4	—
	Summa .	48	—

3. Kreis Eschwege.

No.	Von den Herren:	ℛ	sgr
1	Gumpert, Kreisdir., Ap. in Eschwege	4	—
2	Bender, Ap. in Spangenberg	4	—
3	Braun, Ap. in Eschwege	4	—
4	Frank, Ap. in Sontra	4	—
5	Israel, Ap. in Waldcappel	4	—
6	Schirmer, Ap. in Abterode	4	—
7	Sproengerts, Ap. in Rothenburg	4	—
8	Wagner, Ap. in Lichtenau	4	—
	Summa .	32	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Thlr	sgr
	4. Kreis Hanau.		
	Von den Herren:		
1	Beyer, Kreisdir., Med-Ass. in Hanau	4	—
2	Cöster, Ap. in Neuhof	4	—
3	Dannenberg, Ap. in Fulda	4	—
4	Dörr, Ap. in Hanau	4	—
5	Geisse, Materialist in Fulda	4	—
6	Hörle, Ap. in Frankfurt a. M.	4	—
7	Hassenkamp, Ap. in Windecken	4	—
8	Kranz, Ap. in Nauheim	4	—
9	Dr. Mörschel, Hof-Ap. in Birstein	4	—
10	Rullmann, Hof-Ap. in Fulda	4	—
11	Sames, Ap. in Gelnhausen	4	—
12	Saul, Kaufmann in Frankfurt	4	—
13	Stamm, Ap. in Gelnhausen	4	—
14	Stamm, Ap. in Steinau	4	—
15	Weber, Ap. in Selbold	4	—
16	Wiskemann, Ap. in Meerholz	4	—
17	Wollweber, Ap. in Sachsenhausen	4	—
18	Zintgraff, Ap. in Schlüchtern	4	—
	Zwenger, Prof. in Marburg, 1 Expl. Archiv . .	3	—
	Wigand, Prof. das., 1 desgl.	3	—
	=	78	—
	$2^3/_4$ Expl. Zeitung ab .	2	6
	Summa .	75	24
	5. Kreis Hersfeld.		
	Von den Herren:		
1	Müller, Kreisdir., Ap. in Hersfeld	4	—
2	Brill, Ap. in Eiterfeld	4	—
3	Dr. Casselmann, Ap. in Homberg	4	—
4	Fischer, Ap. das.	4	—
5	Hartert, Ap. in Kirchheim	4	—
6	Hess, Ap. in Marburg	4	—
7	Hörle, Ap. in Neukirchen	4	—
8	Königer, Ap. in Veckerhagen	4	—
9	Möller, Ap. in Fritzlar	4	—
10	Naumann, Ap. in Wetter	4	—
11	Riepenhausen, Ap. in Marburg	4	—
12	Ruppersberg, Med-Ass., Ap. das.	4	—
13	Schödtler, in Amöneburg	4	—
14	Siebert, Ap. in Fronhausen	4	—
15	Stamm, Ap. in Borken	4	—
	=	60	—
	Ab für 1 Expl. pharm. Zeitung	—	24
	Summa .	59	6

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	VIII. Bezirksdirectorium Thüringen.		
	1. Kreis Erfurt.		
	Von den Herren:		
1	Lucas, Kreisdir., Ap. in Erfnrt	4	—
2	Dr. Bucholz, Bezirksdir., Ap. das.	4	—
3	Beetz, Ap. in Worbis	4	—
4	Biltz, Ap. in Erfurt	4	—
5	Bohlen, Ap. in Langensalza	4	—
6	Frenzel, Ap. in Erfurt	4	—
7	Dr. Graef, Ap. in Sömmerda	4	—
8	Hübschmann, Ap. in Langensalza	4	—
9	Dr. Kayser, Ap. in Mühlhausen	4	—
10	Klotz, Ap. in Gehesee	4	—
11	Koch, Ap. in Erfurt	4	—
12	Osswald, Hof-Ap. in Arnstadt	4	—
13	Schenke, Ap. in Weissensee	4	—
14	Schwabe, Ap. in Heiligenstadt	4	—
15	Schweickert, Ap. in Dingelstedt	4	—
16	Seume, Ap. in Mühlhausen	4	—
17	Strecker, Ap. in Heiligenstadt	4	—
18	Trommsdorff, Ap. in Erfurt	4	—
19	Walther, Ap. in Mühlhausen	4	—
	Summa .	76	—
	2. Kreis Altenburg.		
	Von den Herren:		
1	Schröter, Kreisdir., Ap. in Kahla	4	—
2	Bergmann, Hof-Ap. in Eisenberg	4	—
3	Büchner, Ap. in Schmölln	4	—
4	Dörffel, Stadt-Ap. in Altenburg	4	—
5	Fischer, Ap. in Kahla	4	—
6	Freysold, Ap. in Uhlstädt	4	—
7	Göring, Ap. in Lucka	4	—
8	Grau, Ap. in Orlamünde	4	—
9	Hübler, Hof-Ap. in Altenburg	4	—
10	Löwel, Ap. in Roda	4	—
11	Meissner, Ap. in Ronneburg	4	—
	Snmma .	44	—
	3. Kreis Coburg.		
	Von den Herren:		
1	Springmühl, Kreisdir., Ap. in Hildburghausen	4	—
2	Dressel, Ap. in Meiningen	4	—
3	Gempp, Ap. in Rodach	4	—
4	Gonnermann, Ap. in Neustadt	4	—
5	Grabner, Ap. in Behrungen	4	—
6	Heil, Ap. in Coburg	4	—
	Latus .	24	—

Digitized by Google

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	Transport .	24	—
7	Hoffmann, Ap. in Salzungen	4	—
8	Hofmann, in Römhild	4	—
9	Jahn, Med.-Ass., Ap. in Meiningen	3	20
10	Karlstein, Ap. in Coburg	4	—
11	Kröbel, Ap. in Schleusingen	4	—
12	Löhlein, Hof-Ap. in Coburg	4	—
13	Ludwig, Ap. in Sonnefeld	4	—
14	Sandrock, Ap. in Römhild	4	—
15	Schäfer, Ap. in Sonneberg	4	—
16	Schmeisser, Ap. in Meiningen	4	—
17	Westrum, Ap. in Hildburghausen	4	—
18	Wittich, Ap. in Wasungen	4	—
	Summa .	71	20
	4. Kreis Eisenach.		
	Von den Herren:		
1	Osswald, Kreisdir., Hof-Ap. in Eisenach . . .	4	—
2	Behr, Ap. in Ruhla	4	—
3	Böhm, Ap. in Vacha	4	—
4	Göring, Ap. in Berka	4	—
5	Heim, Ap. in Ostheim	4	—
6	Keydell, Ap. in Gerstungen	4	—
7	Dr. Kromayer, Ap. in Geisa	4	—
8	Löwel, Ap. in Creuzburg	4	—
9	Müller, Ap. in Lengefeld	4	—
10	Simon, Ap. in Dambach	4	—
11	Stickel, Ap. in Kaltennordheim	4	—
12	Sinnhold, Ap. in Eisenach	4	—
	Summa .	48	—
	5. Kreis Gera.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Schröder, Kreisdir., Ap. in Gera	4	—
2	Böwingk, Ap. in Hirschberg	4	—
3	Brinkmann, Ap. in Zeulenroda	4	—
4	Haspelmacher, Ap. in Greiz	4	—
5	Klug, Hof-Ap. in Schleiz	4	—
6	Koch, Ap. in Ebersdorf	4	—
7	Otto, Hof-Ap. in Gera	4	—
8	Schneider, Ap. in Greiz	4	—
9	Wolle, Ap. in Lobenstein	4	—
	Summa .	36	—
	6. Kreis Gotha.		
	Von den Herren:		
1	Hederich, Kreisdir., Ap. in Gotha	4	—
2	Brendecke, Ap. in Narsa	4	—
3	Dr. Bucholz, Hof-Ap., Rath in Gotha	4	—
	Latus .	12	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℔	sgr
	Transport .	12	—
4	Dr. Dannenberg, Med.-Ass., Hof-Ap. in Gotha	4	—
5	Ihmels, Ap. in Werninghausen	4	—
6	Krüger, Ap. in Waltershausen	4	—
7	Lohse, Hof-Ap. in Tambach	4	—
8	Mathias, Ap. in Schmalkalden	4	—
9	Meyer, Ap. in Körner	4	—
10	Meyer, Ap. in Ohrdruff	4	—
11	Merkel, Ap. in Friedrichsrode	4	—
12	Schmidt, Ap. in Brotterode	4	—
13	Will, Ap. in Mechterstedt	4	—
14	Dr. Zichner, Med.-Rath in Gotha	4	—
	Summa .	56	—
	7. Kreis Jena.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Mirus, Kreisdir., Hof-Ap. in Jena	4	—
2	Bartels, Raths-Ap. das.	4	—
3	Dr. Bertram, Ap. in Apolda	4	—
4	Cerutti, Hof-Ap. in Camburg	4	—
5	Dreykorn, Ap. in Bürgel	4	—
6	Eichemeyer, Hof-Ap. in Dornburg	4	—
7	Hildemann, Ap. in Triptis	4	—
8	Hoffmann, Ap. in Blankenheim	4	—
9	Dr. Ludwig, Prof. in Jena	4	—
10	Dr. Patschke, Ap. in Auma	4	—
11	Sänger, Ap. in Neustadt a. O.	4	—
12	Schmidt, Ap. in Weida	4	—
13	Staffel, Ap. in Münchenbernsdorf	4	—
14	Stichling, Ap. in Pösneck	4	—
	Summa .	56	—
	8. Kreis Saalfeld.		
	Von den Herren:		
1	Gerste, Kreisdir., Ap. in Saalfeld	4	—
2	Bischoff, Ap. in Stadt-Ilm	4	—
3	Dufft, Ap. in Rudolstadt	4	—
4	Göllner, Ap. in Kranichfeld	4	—
5	Härtel, Ap. in Pösneck	4	—
6	Knabe, Ap. in Saalfeld	4	—
7	Köppen, Ap. in Rudolstadt	4	—
8	Lindner, Ap. in Königsee	4	—
9	Piesberger, Ap. in Amtgehren	4	—
10	Ruderich, Ap. in Eisfeld	4	—
11	Sattler, Ap. in Blankenburg	4	—
12	Schäfer, Ap. in Königsee	4	—
13	Schönau, Ap. in Oberweissbach	4	—
14	Wedel, Ap. in Gräfenthal	4	—
15	Zusch, Ap. in Grossbreitenbach	4	—
	Summa .	60	—

No.	Vereins-Rechnung. Einnahme.	Beiträge. $\mathcal{R}$	sgr
	9. Kreis Sondershausen.		
	Von den Herreu:		
1	Hirschberg, Kreisdir., Comm.-Rath, Ap. in Sondershausen	4	—
2	Forke, Ap. in Wernigerode	4	—
3	Funke, Ap. in Sondershausen	4	—
4	Hankel, Ap. in Frankenhausen	4	—
5	Hendess, Ap. in Sachsa	4	—
6	Hesseling, Ap. in Sömmerda	4	—
7	Hoffmann, Ap. in Nordhausen	4	—
8	Hoffmann, Ap. in Schlottheim	4	—
9	Juhl, Ap. in Sondershausen	4	—
10	Kerst, Ap. in Bleicherode	4	—
11	Kiel, Ap. in Greussen	4	—
12	Dr. Meyer, Ap. in Nordhausen	4	—
13	Reif, Ap. in Gross-Keula	4	—
14	Schuster, Ap. in Frankenhausen	4	—
15	Springer, Ap. in Schernberg	4	—
16	Tötte, Ap. in Sondershausen	4	—
17	Vogt, Ap. in Gross-Ehrich	4	—
18	Wunderlich, Ap. in Ebeleben	4	—
	Für verkaufte Journale	1	15
	Summa	73	15
	10. Kreis Weimar.		
	Von den Herren:		
1	Krappe, Kreisdir., Med.-Ass. in Weimar	4	—
2	Becker, Ap. in Vieselbach	4	—
3	Brodmeyer, Ap. in Allstedt	4	—
4	Busse, Ap. in Apolda	4	—
5	Cramer, Ap. in Sulza	4	—
6	Fiedler, Ap. in Neumark	4	—
7	Fiedler, Ap. in Vieselbach	4	—
8	Gilbert, Ap. in Magdala	4	—
9	Heinrichs, Ap. in Berka	4	—
10	Dr. Hoffmann, Hof-Ap. in Weimar	4	—
11	Möller, Ap. in Remda	4	—
12	Paulsen, Ap. in Gross-Neuhausen	4	—
13	Ruickoldt, Ap. in Buttstedt	4	—
	Summa	52	—
	IX. Bezirksdirectorium Sachsen.		
	1. Kreis Neustadt-Dresden.		
	Von den Herren:		
1	Vogel, Bezirksdir., Ap. in Dresden	4	—
2	Dr. med. Meurer, Ehrendir. das.	4	—
3	Crusius, Ap. das.	4	—
	Latus	12	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport .	12	—
4	Gehe & Comp., Drog. in Dresden	4	—
5	Göring, priv. Ap. das.	4	—
6	Gruner, Ap. das.	4	—
7	Dr. Hempel, Rentier das.	4	—
8	E. Hofmann, Ap. das.	4	—
9	G. Hofmann, Ap. das.	4	—
10	Müller, Hof-Ap. das.	4	—
11	Richter, Ap. das.	4	—
12	Schneider, Ap. das.	4	—
13	Türk, Ap. das.	4	—
14	Walter, Ap. in Aussig	4	—
	Für 2 Expl. Arschiv	6	—
	Verkaufte Journale	4	—
	Summa .	66	—
	2. Kreis Altstadt-Dresden.		
	Von den Herren:		
1	Eder, Kreisdir., Ap. in Dresden	4	—
2	Abendroth, Ap. in Pirna	4	—
3	Axt, Ap. in Neustadt bei Stolpen	4	—
4	Dr. Bidtel, Ap. in Meissen	4	—
5	Bienert, Ap. in Berggiesshübel	4	—
6	Herb, Ap. in Lommatzsch	4	—
7	Hofrichter, Ap. in Schandau	4	—
8	Huth, Ap. in Radeberg	4	—
9	Kriebel, Ap. in Hohnstein	4	—
10	Lange, Ap. in Dohna	4	—
11	Legler, Ap. in Stolpen	4	—
12	Müller, Ap. in Rosswein	4	—
13	Schrag, Ap. in Königsstein	4	—
14	Stark, Ap. in Pottschappel	4	—
15	Vogel, Ap. in Kötzschenbroda	4	—
	Summa .	60	—
	3. Kreis Freiberg.		
	Von den Herren:		
1	Krause, Kreisdir., Ap. in Freiberg	4	—
2	Crasselt, Ap. in Wolkenstein	4	—
3	Heinze, Ap. in Nossen	4	—
4	Heymann, Ap. in Marienberg	4	—
5	Hille, Ap. in Olbernhau	4	—
6	Kindermann, Ap. in Zschopau	4	—
7	Lotze, Ap. in Thum	4	—
8	Richter, Ap. in Oederan	4	—
9	Rouanet, Ap. in Freiberg	4	—
10	Ulrich, Ap. in Hainichen	4	—
11	Urban, Ap. in Brand	4	—
12	Walcha, Ap. in Siebenlehn	4	—
	Summa .	48	—

Digitized by Google

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	4. Kreis Grimma.		
	Von den Herren:		
1	Berndt, Kreisdir., Ap. in Grimma	4	—
2	Arnold, Ap. in Leisnig	4	—
3	Atenstädt, Ap. in Oschatz	4	—
4	Helbig, Ap. in Pegau	4	—
5	Jurany, Ap. in Nerchau	4	—
6	Klepzig, Ap. in Wermsdorf	4	—
7	Krause, Ap. in Naundorf	4	—
8	Lössner, Ap. in Dahlen	4	—
9	Möstel, Ap. in Strehla	4	—
10	Neubert, Ap. in Wurzen	4	—
11	Schreiber, Ap. in Strehla	4	—
12	Sondermann, Ap. in Artern	4	—
13	Treibmann, Ap. in Rötha	4	—
14	Voigt, Ap. in Mügeln	4	—
15	Weber, Ap. in Zwenckau	4	—
16	Zschille, Ap. in Riesa	4	—
	Summa	64	—
	5. Kreis Lausitz.		
	Von den Herren:		
1	Brückner, Kreisdir., Ap. in Löbau	4	—
2	Bellermann, Ap. in Weissenberg	4	—
3	Brückner, Ap. in Neusalze	4	—
4	Hennig, Ap. in Bernstadt	4	—
5	Herb, Ap. in Pulsnitz	4	—
6	Höppner, Ap. in Zittau	4	—
7	Kinne, Ap. in Herrnhut	4	—
8	Koch, Ap. in Eybau	4	—
9	Leiblin, Ap. in Camenz	4	—
10	Scheidhauer, Ap. in Zittau	4	—
11	Schimmel, Ap. in Bautzen	4	—
12	Semmt, Ap. in Neu-Gersdorf	4	—
	Verkaufte Journale	4	—
	Summa	52	—
	6. Kreis Leipzig.		
	Von den Herren:		
1	Schubert, Kreisdir., Ap. in Leipzig	4	—
2	Böhme, Ap. das.	4	—
3	Büttner, Droguist das.	4	—
4	Güttner, Droguist das.	4	—
5	Hartmann, Chem. in Lindenau	4	—
6	John, Ap. in Leipzig	4	—
7	Lampe, Droguist das.	4	—
8	Martens, Ap. das.	4	—
9	Metzner, Droguist das.	4	—
	Latus	36	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	Transport .	36	—
10	Neubert, Ap. in Leipzig	4	—
11	Dr. Rothe, Ap. das.	4	—
12	Sachse, Fabrikant das.	4	—
13	Starke, Ap. in Lindenau	4	—
14	Täscher, Ap. in Leipzig	4	—
15	Weidinger, Chem. das.	4	—
	Für verkaufte Journale	2	15
	Summa .	62	15
	7. Kreis Leipzig-Erzgebirge.		
	Von den Herren:		
1	Fischer, Kreisdir., Ap. in Colditz	4	—
2	Beyer, Ap. in Chemnitz	4	—
3	Bruhm, Ap. das.	4	—
4	Busch, Ap. in Burgstädt	4	—
5	Flach, Chemiker in Chemnitz	4	—
6	Fritsch, Ap. in Geringswalde	4	—
7	Gebauer, Ap. in Hohenstein	4	—
8	Grühler, Ap. in Merane	4	—
9	Knackfuss, Ap. in Frankenberg	4	—
10	Knackfuss, Ap. in Rochlitz	4	—
11	Köhler, Ap. in Glauchau	4	—
12	Kühn, Ap. in Augustenburg	4	—
13	Languth, Ap. in Waldenburg	4	—
14	Leonhardi, Ap. in Wechselburg	4	—
15	Leuckardt, Ap. in Chemnitz	4	—
16	Müller, Ap. in Waldheim	4	—
17	Peters, Chemiker in Chemnitz	4	—
18	Winter, Ap. in Mitweyda	4	—
	Summa .	72	—
	8. Kreis Voigtland.		
	Von den Herren:		
1	Jessen, Kreisdir., Ap. in Plauen	4	—
2	Bauer, Ap. in Oelsnitz	4	—
3	Bräcklein, Ap. in Bad Elster	4	—
4	Ebermeier, Ap. in Mühltruff	4	—
5	Dr. Flechsig, Hofrath, Brunnenarzt in Elster .	4	—
6	Gringmuth, Ap. in Neukirchen	4	—
7	Otto, Ap. in Elsterberg	4	—
8	Pinther, Ap. in Adorf	4	—
9	Seifert, Ap. in Brambach	4	—
10	Wiedemann, Ap. in Reichenbach	4	—
11	Willmersdorf, Ap. in Mylau	4	—
	Summa .	44	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	X. Bezirksdiretorium der Marken.		
	1. Kreis Königsberg.		
	Von den Herren:		
1	Mylius, Kreisdir., Ap. in Soldin	4	—
2	Dr. Geiseler, Director, Ap. in Königsberg	4	—
3	Brüning, Ap. in Zehden	4	—
4	Dr. O. Geiseler, Ap. in Königsberg	4	—
5	Grossmann, Ap. in Neu-Barnim	4	—
6	Hofacker, Ap. in Buckow	4	—
7	Lämmerhirt, Ap. in Cüstrin	4	—
8	Lehmann, Ap. in Lippehne	4	—
9	Reichert, Ap. in Müncheberg	4	—
10	Rubach, Ap. in Cüstrin	4	—
11	Sala, Ap. in Fürstenfelde	4	—
12	Schrader, Ap. in Alt-Reetz	4	—
13	Weichbrod, Ap. in Straussberg	4	—
	Summa	52	—
	2. Kreis Angermünde.		
	Von den Herren:		
1	Bolle, Ehrendir., Ap. in Angermünde	4	—
2	Bindemann, Ap. in Oderberg	4	—
3	Couvreux, Ap. in Biesenthal	4	—
4	Heinrici, Ap. in Schwedt	4	—
5	Liegner, Ap. in Liebenwalde	4	—
6	Milbrandt, Ap. in Prenzlau	4	—
7	Osterhold, Ap. in Fürstenwerder	4	—
8	Weiss, Ap. in Strassburg	4	—
9	Wulff, Ap. in Naustadt	4	—
	Summa	36	—
	3. Kreis Arnswalde.		
	Von den Herren:		
1	Zippel, Kreisdir., Ap. in Stargard	4	—
2	Brandenburg, Ap. in Arnswalde	4	—
3	Gehrke, Ap. in Landsberg	4	—
4	Häger, Ap. in Friedland	4	—
5	Knorr, Ap. in Labes	4	—
6	Marquardt, Ap. in Woldenberg	4	—
7	Mumme, Ap. in Friedeberg	4	—
8	Rost, Ap. in Pyritz	4	—
9	Röstel, Ap. in Landsberg	4	—
10	Stark, Ap. in Freienwalde	4	—
11	Stephani, Ap. in Zachan	4	—
	Summa	44	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	4. Kreis Berlin.		
	Von den Herren:		
1	Stresemann, Kreisdir., Ap. in Berlin	4	—
2	Altmann, Ap. das.	4	—
3	Baetke, Ap. das.	4	—
4	Behm, Ap. das.	4	—
5	Beyrich, Ap. das.	4	—
6	Dr. Coehn, Ap. das.	4	—
7	Dumann, Ap. das.	4	—
8	Erdmann, Prof. das.	4	—
9	Günther, Ap. das.	4	—
10	v. Gusnar, Ap. das.	4	—
11	Dr. Hager, in Charlottenburg	4	—
12	Heise, Ap. in Berlin	4	—
13	Heyder, Wwe., Ap. das.	4	—
14	Hoffmann, Ap. das.	4	—
15	Jahn, Ap. das.	4	—
16	Kaumann, Ap. das.	4	—
17	Kecht, Ap. in Moabit	4	—
18	Kilian, Ap. in Berlin	4	—
19	Kobligk, Ap. das.	4	—
20	Kucke, Ap. das.	4	—
21	Kunz, Ap. das.	4	—
22	Laux, Ap. das.	4	—
23	Dr. Lehmann, Ap. das.	4	—
24	Lerchner, Ap. in Rixdorf	4	—
25	Link, Ap. in Berlin	4	—
26	Lucae, Ap. das.	4	—
27	Marggraff, Ap. das.	4	—
28	A. Meyerhoff, Ap. das.	4	—
29	E. Meyerhoff, Ap. das.	4	—
30	Dr. Müller, Ap. das.	4	—
31	Pannenberg, Ap. das.	4	—
32	Phemel, Ap. das.	4	—
33	Rathke, Ap. das.	4	—
34	Riedel, Ap. das.	4	—
35	Ring, Ap. das.	4	—
36	Schacht, Ap. das.	4	—
37	Scheller, Ap. das.	4	—
38	Schering, Ap. das.	4	—
39	Selle, Ap. das.	4	—
40	Sinogowitz, Ap. in Pankow	4	—
41	Dr. Sonnenschein in Berlin	4	—
42	Voigt, Ap. das.	4	—
43	Ziureck, priv. Ap. das.	4	—
	Verkaufte Journale	2	—
	Summa .	174	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	5. Kreis Charlottenburg.		
	Von den Herren:		
1	Holtz, Kreisdir., Hof-Ap. in Charlottenburg	4	—
2	Brauer, Ap. in Kyritz	4	—
3	Bückling, Ap. in Zehdenik	4	—
4	Dannenberg, Ap. in Jüterbogk	4	—
5	Döhl, Ap. in Spandau	—	—
6	Engmann, Ap. in Lindow	—	—
7	Hensel, Hof-Ap. in Potsdam	—	—
8	Keil, Ap. in Havelberg	4	—
9	Lange, Hof-Ap. in Potsdam	4	—
10	Pauckert, Ap. in Treuenbrietzen	4	—
11	Riege, Ap. in Lenzen	4	—
12	Rhode, Ap. in Werder	—	—
13	Schönduve, Ap. in Wittenberge	—	—
14	Schöne, Ap. in Brandenburg	—	—
15	Schulze, Ap. in Perleberg	4	—
16	Seger, Ap. in Spandau	4	—
17	Steindorf, Ap. in Oranienburg	4	—
18	Werkentbin, Ap. in Alt-Ruppin	4	—
19	Wittich, Ap. in Havelberg	4	—
	Summa	52	—
	6. Kreis Frankfurt a. O.		
	Von den Herren:		
1	Strauch, Kreisdir., Ap. in Frankfurt a. O.	4	—
2	Eichberg, Ap. in Unruhstadt	4	—
3	Fischer, Ap. in Königswalde	4	—
4	Haase, Ap. in Frankfurt	3	15
5	Hensebke, Ap. in Lebus	4	—
6	Krebs, Ap. in Frankfurt	4	—
7	Litzig, Ap. in Golzow	4	—
8	Stelzner, Ap. in Frankfurt	4	—
9	Wiebmann, Ap. das.	4	—
10	Woytke, Ap. in Zibingen	4	—
	Summa	39	15
	7. Kreis Magdeburg.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Hartmann, Kreisdir., Ap. in Magdeburg	4	—
2	Dankwortt, Director, Ap. das.	4	—
3	Claus, Ap. in Egeln	4	—
4	Gadebusch, Ap. in Neuhaldensleben	4	—
5	Geissler, Ap. in Weferlingen	4	—
6	Horn, Ap. in Schönebeck	4	—
7	Kanzler, Ap. in Calbe	4	—
8	Matthes, Ap. in Gr. Salze	4	—
	Latus	32	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport	32	—
9	Nehring, Ap. in Altenweddingen	4	—
10	Niemeyer, Ap. in Magdeburg	4	—
11	Dr. Reibe, Ap. das.	4	—
12	Schnöckel, Ap. in Seehausen	4	—
13	Schultz, Ap. in Gommern	4	—
14	Schwabe, Ap. in Erxleben	4	—
15	Voigt, Ap. in Wolmirstädt	4	—
	Für verkaufte Journale	—	20
	Summa	60	20
	8. Kreis Stendal.		
	Von den Herren:		
1	Treu, Kreisdir., Ap. in Stendal	4	—
2	Bracht, Ap. in Osterburg	4	—
3	Hartwig, Ap. in Tangermünde	4	—
4	Hentschel, Ap. in Salzwedel	4	—
5	Kroeher, Ap. in Jerichow	4	—
6	Riemann, Ap. in Gardelegen	4	—
7	Schilling, Ap. in Arneburg	4	—
8	Schulz, Ap. in Gardelegen	4	—
9	Senf, Ap. in Calbe	4	—
10	Strümpfler, Ap. in Stendal	4	—
11	Traffehn, Ap. in Seehausen	4	—
12	Woltersdorff, Ap. in Arendsee	4	—
13	Zechlin, Ap. in Salzwedel	4	—
	Summa	52	—
	XI. Bezirksdirectorium Pommern.		
	1. Kreis Stralsund.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Marsson, Bezirksdir., Ap. in Wolgast	4	—
2	Biel, Ap. in Greifswald	4	—
3	Bindemann, Ap. in Barth	4	—
4	Bock, Ap. in Triebsees	4	—
5	Hiebendahl, Ap. in Putbus	4	—
6	Kruse, Ap. in Neuwarp	4	—
7	Lange, Ap. in Franzburg	4	—
8	Lauer, Ap. in Auklam	4	—
9	Livonius, Ap. in Stralsund	4	—
10	Neumeister, Ap. in Anklam	4	—
11	Reddemann, Ap. in Sagard	4	—
12	Rötscher, Ap. in Stralsund	4	—
13	Dr. Weissenborn, Ap. das.	4	—
	Summa	52	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	2. Kreis Stettin.		
	Von den Herren:		
1	Marquardt, Kreisdir., Ap. in Stettin	4	—
2	Blendorn, Ap. in Treptow	4	—
3	Castner, Ap. in Demmin	4	—
4	Dames, Ap. in Pölitz	4	—
5	Düssing, Ap. in Stargard	4	—
6	Faulstich, Ap. in Garz	4	—
7	Gützlaff, Ap. in Treptow	4	—
8	Hartmann, Ap. in Wangerin	4	—
9	Hecker, Ap. in Fiddichow	4	—
10	Heise, Ap. in Gollnow	4	—
11	John, Ap. in Plathe	4	—
12	Köllner, Ap. in Stolpmünde	4	—
13	Krüger, Ap. in Stolp	4	—
14	Kurth, Ap. in Naugard	4	—
15	Krause, Ap. in Greifenberg	4	—
16	A. Meyer, Ap. in Stettin	4	—
17	W. Meyer, Ap. das.	4	—
18	Ritter, Geh. Med.-Rath, Ap. das.	4	—
19	Ruhbaum, Ap. das.	4	—
20	Schwerdfeger, Ap. das.	4	—
21	Tützscher, Ap. in Greifenhagen	4	—
22	Wilm, Ap. in Belgard	4	—
23	Wolf, Ap. in Masson	4	—
	Summa .	92	—
	XII. Bezirksdirectorium Preussen.		
	1. Kreis Königsberg.		
	Von den Herren:		
1	Lottermoser, Kreisdir., Ap. in Königsberg . .	4	—
2	Dr. Ihlo, Bezirksdir., Ap. in Fischhausen . .	4	—
3	Dorn, Ap. in Königsberg	4	—
4	Hoffmann, Ap. in Schaaken	4	—
5	Kressin, Ap. in Eylau	4	—
6	Mehlhausen, Ap. in Wehlau	4	—
7	Parchim, Ap. in Königsberg	4	—
8	Petter, Ap. in Creuzburg	4	—
9	Schulz, Ap. in Labian	4	—
10	Dr. Schulz, Ap. in Königsberg	4	—
11	Weiss, Ap. in Caymen	4	—
12	Will, Ap. in Friedland	4	—
13	Wittrin, Ap. in Heiligenbeil	4	—
	Summa .	52	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℬ	sgr
	## 2. *Kreis Angerburg.*		
	Von den Herren:		
1	Schlenther, Kreisdir., Ap. in Insterberg . . .	4	—
2	Bernecker, Ap. in Gumbinnen	4	—
3	Bernhardi, Ap. in Tilsit	4	—
4	Buchholz, Ap. in Angerburg	4	—
5	Bredemeyer, Ap. in Benkheim	4	—
6	Engel, Ap. in Hohenstein	—	—
7	Hellwich, Ap. in Bischoffstein	4	—
8	Herrmann, Ap. in Goldapp	4	—
9	Kiebler, Ap. in Durkehmen	4	—
10	Klein, Ap. in Tilsit	4	—
11	Ohlert, Ap. in Sensberg	4	—
12	Romeycken, Ap. in Lötzen	4	—
13	Schenk, Ap. in Kaukehmen	4	—
14	Schultz, Ap. in Memel	4	—
15	Wächter, Ap. in Tilsit	4	—
	Summa .	56	—
	## 3. *Kreis Danzig.*		
	Von den Herren:		
1	Dr. Schuster, Kreisdir., Ap. in Danzig . . .	4	—
2	Behrend, Ap. in Schönbaum	4	—
3	Benkendorf, Ap. in Carthaus	4	—
4	Bogeng, Ap. in Putzig	4	—
5	Büttner, Ap. in Pelpin	4	—
6	Eckert, Ap. in Zoppot	4	—
7	Heintze, Ap. in Danzig	4	—
8	Knigge, Ap. in Tiegenhoff	4	—
9	Pufahl, Ap. in Schlawe	4	—
10	Rilbensahm, Ap. in Neunburg	4	—
11	Staberow, Ap. in Schöneck	4	—
	Summa .	44	—
	## 4. *Kreis Elbing.*		
	Von den Herren:		
1	Hildebrand, Kreisdir., Ap. in Elbing	4	—
2	Berndt, Ap. das.	4	—
3	Bredull, Ap. in Strassburg	4	—
4	Engelhard, Ap. in Thiergart	4	—
5	Fischer, Ap. in Rheden	4	—
6	Förster, Ap. in Thiergart	4	—
7	Freitag, Rentier in Marienwerder	4	—
8	Grunewald, Ap. in Strassburg	4	—
9	Jackstein, Ap. in Marienburg	4	—
10	Lohmeyer, Ap. in Elbing	4	—
11	Ludwig, Ap. in Christburg	4	—
12	Rehefeldt, Ap. in Pr. Holland	4	—
	Latus .	48	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. $\mathscr{Rt}$	sgr
	Transport	48	—
13	Scharlock, Ap. in Graudenz	4	—
14	Schmidt, Ap. in Elbing	4	—
15	Steinorth, Ap. in Riesenburg	4	—
	=	60	—
	Ab für 2 pharm. Zeitungen	1	18
	Summa	58	12
	XIII. Bezirksdirectorium Posen.		
	1. Kreis Posen.		
	Von den Herren:		
1	Reimann, Kreisdir., Ap. in Posen	4	—
2	Legal, Bezirksdir., Ap. in Kosten	4	—
3	Elsner, Ap. in Posen	4	—
4	Jagielsky, Ap. das.	4	—
5	Krause, Ap. in Schmiegel	4	—
6	Mielke, Ap. in Schwersens	4	—
7	Dr. Mankiewiecz, Ap. in Posen	4	—
8	Merkel, Ap. in Schroda	4	—
9	Miliesky, Ap. in Czempin	4	—
10	Niché, Ap. in Grätz	4	—
11	Pfuhl, Ap. in Posen	4	—
12	Pomorsky, Ap. in Schrimm	4	—
13	Pollnow, Ap. in Obornik	4	—
14	Schubert, Ap. in Posen	4	—
15	Seybold, Ap. in Rogasen	4	—
16	Weiss, Ap. in Neutomyst	4	—
17	Winter, Ap. in Buk	4	—
	Summa	68	—
	2. Kreis Bromberg.		
	Von den Herren:		
1	Weise, Kreisdir., Ap. in Nakel	4	—
2	Berndt, Ap. in Landsberg	4	—
3	Casten, Ap. in Schlochau	4	—
4	Casten, Ap. in Vandsberg	4	—
5	Freimark, Ap. in Labischin	4	—
6	Kliche, Ap. in Pakosc	4	—
7	Dr. Kratz, Ap. in Margomin	4	—
8	Kupffender, Ap. in Bromberg	4	—
9	Lentz, Ap. in Schönsee	4	—
10	Meissner, Ap. in Poln. Crone	4	—
11	Mentzel, Ap. in Bromberg	4	—
12	Quiring, Ap. in Culm	4	—
13	v. Rosenberg, Ap. in Kruschwitz	4	—
14	Roth, Ap. in Gnesen	4	—
15	Schulze, Ap. in Conitz	4	—
	Latus	60	—

Digitized by Google

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℔	sgr
	Transport .	60	—
16	Täuber, Ap. in Mogilno	4	—
17	Voye, Ap. in Culmsee	4	—
18	Zimmermann, Ap. in Exin	4	—
	Summa .	72	—
	3. Kreis Lissa.		
	Von den Herren:		
1	Rauchfuss, Kreisdir., Ap. in Lissa	4	—
2	Bielschowsky, Ap. in Bajanowo	4	—
3	Fuchs, Ap. in Lissa	4	—
4	Hedinger, Ap. in Kröben	4	—
5	Kujawa, Ap. in Ostrowo	4	—
6	Laube, Ap. in Kobylien	4	—
7	Dr. Luchs, Ap. in Fraustadt	4	—
8	Oehmichen, Ap. das.	4	—
9	Scholz, Ap. in Jatroschin	4	—
10	Schumann, Ap. in Rawicz	4	—
11	Werner, Ap. das.	4	—
12	Wimmer, Ap. in Lissa	4	—
	Summa .	48	—
	4. Kreis Meseritz.		
	Von den Herren:		
1	Wolff, Kreisdir., Ap. in Meseritz	4	—
2	Eichberg, Ap. in Unrahstadt	4	—
3	Gericke, Ap. in Rackwitz	4	—
4	Reimann, Wwe. in Bentschen	4	—
5	Rothe, Ap. in Braetz	4	—
6	Ulfert, Ap. in Tirschtiegel	4	—
	Summa .	24	—
	XIV. Bezirksdirectorium Schlesien.		
	1. Kreis Breslau.		
	Von den Herren:		
1	Kretschmer, Bezirksdir., Ap. in Breslau . . .	4	—
2	Raabe, Kreisdir., Ap. das.	4	—
3	Büttner, Ap. das.	4	—
4	David, Ap. das.	4	—
5	Dr. Duflos, Prof. das.	4	—
6	Friese, Ap. das.	4	—
7	Maschke, Ap. das.	4	—
8	Reichhelm, Ap. das.	4	—
9	Stentzinger, Ap. in Leubus	4	—
	Summa .	36	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	2. Kreis Creuzburg.		
	Von den Herren:		
1	Finke, Kreisdir., Ap. in Krappitz	4	—
2	Fiehach, Ap. in Leschnitz	4	—
3	Göde, Ap. in Guttentag	4	—
4	Müller, Ap. in Creuzhurg	4	—
5	Selten, Ap. in Cosel	4	—
	Summa	20	—
	3. Kreis Görlitz.		
	Von den Herren:		
1	Struve, Kreisdir., Ap. in Görlitz	4	—
2	Chaussy, Ap. in Kupferberg	4	—
3	Czerwenke, Ap. in Lauhan	4	—
4	Dunkel, Ap. in Hirschberg	4	—
5	Elsner, Ap. in Reichenbach	4	—
6	Fasold, Ap. in Nisky	4	—
7	Felgenhauer, Ap. in Marklissa	4	—
8	Fellgiebel, Fabrikant in Schönberg	4	—
9	Franz, Ap. in Rothenhurg	4	—
10	Hallgans, Ap. in Greiffenberg	4	—
11	Hohlfeld, Ap. in Bunzlau	4	—
12	Jänike, Ap. in Hoyerswerda	4	—
13	Knobloch, Ap. in Lühen	4	—
14	Kursava, Ap. in Liehau	4	—
15	Müller, Ap. in Bunzlau	4	—
16	Muche, Ap. in Friedeberg	4	—
17	Schlohach, Fabrikant in Rauscha	4	—
18	Staherow, Ap. in Görlitz	4	—
19	Wolff, Ap. in Bunzlau	4	—
	Summa	76	—
	4. Kreis Grünberg.		
	Von den Herren:		
1	Hirsch, Kreisdir., Ap. in Grünberg	4	—
2	Dräger, Ap. das.	4	—
3	Hertel, Ap. in Liegnitz	4	—
4	Hoffmann, Ap. in Goldberg	4	—
5	Meissner, Ap. in Glogau	4	—
6	Mertens, Ap. in Neusalz	4	—
7	Müller, Ap. Primkenau	4	—
8	Niefeld, Ap. in Glogau	4	—
9	Pelldram, Ap. in Sagan	4	—
10	Retzlaff, Ap. in Rothenhurg	4	—
11	Rögner, Ap. in Schönau	4	—
12	Schmidt, Ap. in Quaritz	4	—
13	Schneider, Ap. in Sprottau	4	—
14	Schreiber, Ap. in Liegnitz	4	—
15	Seybold, Ap. in Beuthen	4	—
	Summa	60	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	5. Kreis Namslau.		
	Von den Herren:		
1	Wilde, Kreisdir., Ap. in Namslau	4	—
2	Aust, Ap. in Löwen	4	—
3	Freude, Ap. in Medzibor	4	—
4	Güntzel-Becker, Ap. in Wohlau	4	—
5	Herrmann, Ap. in Poln. Wartenburg	4	—
6	Matthesius, Ap. in Festenberg	4	—
7	Oswald, Ap. in Oels	4	—
8	Riemann, Ap. in Gubrau	4	—
9	Sperr, Ap. in Brieg	4	—
10	Teschner, Ap. in Hundsfeld	4	—
11	Werner, Ap. in Brieg	4	—
	Summa	44	—
	6. Kreis Neisse.		
	Von den Herren:		
1	Beckmann, Kreisdir., Ap. in Neisse	4	—
2	Lange, Ap. in Falkenberg	4	—
3	Müller, Ap. in Ober-Glogau	4	—
4	Poleck, Ap. in Neisse	4	—
5	Scholz, Ap. in Leobschütz	4	—
6	Schulze, Ap. in Friedland	4	—
7	Starke, Ap. in Grottkau	4	—
8	Volkmer, Ap. in Katscher	4	—
9	Weilshäuser, Ap. in Ziegenhals	4	—
10	Zwick, Ap. in Patschkau	4	—
	Summa	40	—
	7. Kreis Reichenbach.		
	Von den Herren:		
1	Drenkmann, Kreisdir., Ap. in Glatz	4	—
2	Fischer, Ap. in Landshut	4	—
3	Grun, Ap. in Glatz	4	—
4	Grundmann, Ap. in Schweidnitz	4	—
5	Heller, Ap. in Friedland	4	—
6	Hirche, Ap. in Landeck	4	—
7	Hirsch, Ap. in Waldenburg	4	—
8	Kny, Ap. in Neumarkt	4	—
9	Martin, Ap. das.	4	—
10	Musenberg, Ap. in Habelschwerdt	4	—
11	Neumann, Ap. in Wünschelburg	4	—
12	Rüdiger, Ap. in Frankenstein	4	—
13	Schönborn, Ap. in Canth	4	—
14	Seidel, Ap. in Gottesberg	4	—
15	Sommerbrodt, Ap. in Schweidnitz	4	—
16	Teichner, Ap. in Peterswaldau	4	—
17	Wolf, Ap. in Nimptsch	4	—
	Summa	68	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	8. Kreis Rybnik.		
	Von den Herren:		
1	Fritze, Kreisdir., Ap. in Rybnik	4	—
2	Cochler, Ap. in Tarnowitz	4	—
3	Ferche, Ap. in Sohrau	4	—
4	Hausleutner, Ap. in Nicolai	4	—
5	Knop, Ap. in Loslau	4	—
6	Oesterreich, Ap. in Ratibor	4	—
7	Dr. Potyka, Ap. in Gleiwitz	4	—
8	Ventzky, Ap. in Beuthen	4	—
9	Vogdt, Ap. in Bauerwitz	4	—
10	Waldhaus, Dr. med., Kreis-Physicus in Rybnik	4	—
11	Dr. Weidlich, Ap. in Ratibor	4	—
	Summa	44	—
	XV. Bezirksdirectorium Holstein.		
	1. Kreis Altona.		
	Von den Herren:		
1	Conn, Kreisdir., Ap. in Altona	4	—
2	Caspersen, Ap. in Nortorf	4	—
3	Christiansen, Ap. in Hohenwestedt	4	—
4	Clifford, Blutegelhändler in Hamburg	4	—
5	Eller, Ap. in Glückstadt	4	—
6	Höppner, Ap. in Altona	4	—
7	Lohmann, Ap. das.	4	—
8	Mahn, Ap. in Elmshorn	4	—
9	Neuber, Ap. in Uetersen	4	—
10	Nissen, Ap. in Trittau	4	—
11	Oettinger, Blutegelhändler in Hamburg	4	—
12	Pollitz, Ap. in Kiel	4	—
13	Rode, Ap. in Barmstedt	4	—
14	Wolff, Ap. in Blankenese	4	—
	Summa	56	—
	2. Kreis Heide.		
	Von den Herren:		
1	Runge, Kreisdir., Ap. in Heide	4	—
2	Arnold, Ap. in Lunden	4	—
3	Bargum, Ap. in Crempe	4	—
4	Hartmann, Ap. in Tellingstedt	4	—
5	Hartz, Ap. in Burg	4	—
6	Jessen, Ap. in Marne	4	—
7	Meier, Ap. in Wilster	4	—
8	Polemann, Ap. in Wesselbüren	4	—
9	Stinde, Ap. in Itzehoe	4	—
	Latus	36	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ₰	sgr
	Transport .	36	
10	Sonnielsen, Ap. in Heide	4	—
11	Warns, Ap. in Meldorf	4	—
12	Woldicke, Ap. in Brunsbüttel	4	—
	=	48	—
	Ab für 4 pharm. Zeitungen	4	24
	Summa .	43	6
	3. Kreis Reinfeld.		
	Von den Herren:		
1	Claussen, Bezirksdir., Ap. in Oldenburg	4	—
2	Ackermann, Ap. in Lütjenburg	4	—
3	Behrens, Ap. in Bordesholm	4	—
4	Höppner, Ap. in Preetz	4	—
5	Jahn, Ap. in Neumünster	4	—
6	Kross, Ap. in Nortorf	4	—
7	Lienau, Hof-Ap. in Eutin	4	—
8	Lindemann, Ap. in Bramstedt	4	—
9	Lucht, Ap. in Schönberg	4	—
10	Martens, Ap. in Neustadt	4	—
11	Paulcke, Ap. in Kiel	4	—
12	Paulsen, Ap. in Oldesloe	4	—
13	Remk, Fabrikant in Neumünster	4	—
14	Rüdel, Hof-Ap. in Kiel	4	—
15	Thun, Ap. in Segeberg	4	—
16	Triepel, Ap. in Ahrensburg	4	—
	Summa .	64	—
	XVI. Kreis Lübeck.		
	Von den Herren:		
1	Gottschalk, Kreisdir., Ap. in Lübeck	3	20
2	Eissfeldt, Ap. in Travemünde	3	20
3	Dr. Geffcken, Ap. in Lübeck	3	20
4	Griesbach, Ap. in Schwartau	3	20
5	Griese, Ap. in Lübeck	3	20
6	v. d. Lippe, Ap. in Mölln	3	20
7	Pfaff, Ap. in Lübeck	3	20
8	Schorer, Ap. das.	3	20
9	Siedenburg, Ap. in Ratzeburg	3	20
10	Wagner, Ap. in Mölln	3	20
11	Wipper, Ap. in Burg	3	20
	Summa .	40	10
	XVII. Kreis Schleswig.		
	Von den Herren:		
1	Lehmann, Kreisdir., Ap. in Rendsburg	4	—
2	Kolster, Ap. in Schleswig	4	—
	Latus .	8	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Thlr	Beiträge. sgr
	Transport .	8	—
3	Meyer, Ap. in Cappeln	4	—
4	Mecklenburg, Ap. in Leik	4	—
5	Paulsen, Ap. in Sonderburg	4	—
	Summa .	20	—
	Ausserordentliche Einnahme.		
	Kreis Emmerich.		
	Von Herrn Maxein in Cleve, Beitrag für das J. 1863	4	24
	Kreis Sondershausen für 1863.		
	Von den Herren:		
1	Forcke, Ap. in Wernigerode	5	20
2	Hanckel, Ap. in Frankenhausen	5	20
3	Händess, Ap. in Sachsa	5	20
4	Hessling, Ap. in Immenrode	3	20
5	Hirschberg, Comm.-Rath, Ap. in Sondershausen	3	20
6	Hesse, Ap. in Greussen	5	20
7	Hoffmann, Ap. in Schlottheim	5	20
8	Hoffmann, Ap. in Nordhausen	5	20
9	Juhl, Ap. in Sondershausen	5	20
10	Kerst, Ap. in Bleicherode	5	20
11	Kiel, Ap. in Greussen	3	20
12	Dr. Meyer, Ap. in Nordhausen	5	20
13	Schuster, Ap. in Frankenhausen	5	20
14	Springer, Ap. in Schernberg	5	20
15	Tölle, Droguist in Sondershausen	3	20
16	Wunderlich, Ap. in Ebeleben	5	20
17	Dr. Kurtz, Ap. in Wernigerode	5	20
18	Funke, Ap. in Sondershausen	5	20
19	Stamm, Ap. in Gross-Ehrich	5	20
20	Dr. Töpfer für Theilnahme am Lesezirkel . .	2	15
	Für verkaufte Journale	1	10
	=	103	15
	Hiervon ab die Ausgabe des Kreises vom Jahre 1863	28	$28\frac{11}{12}$
	Summa .	74	$16\frac{1}{12}$
	Kreis Schleswig für 1863.		
	Von den Herren:		
1	Lehmann, Ap. in Rendsburg	5	20
2	Kolster, Ap. in Schleswig	5	20
3	Meyer, Ap. in Cappeln	5	20
4	Mecklenburg, Ap. in Leik	5	20
5	Paulsen, Ap. in Sonderburg	5	20
	=	28	10
	Hiervon ab die Ausgaben des Kreises vom J. 1863	10	25
	Summa .	17	15
	Summa der ausserordentlichen Einnahme . .	96	$25\frac{1}{12}$

Wiederholung der Einnahme 1864.

Anzahl der Mitgl.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Thlr	sgr	Thlr	sgr
	I. Bezirksdirectorium am Rhein.				
17	1. Kreis Cöln	68	—		
6	2. „ Aachen	24	—		
14	3. „ Bonn	56	—		
11	4. „ Crefeld	44	—		
14	5. „ Duisburg-Essen	56	—		
14	6. „ Düsseldorf	56	—		
12	7. „ Elberfeld	48	—		
8	8. „ Emmerich	28	—		
10	9. „ Schwelm	40	—		
8	10. „ Trier	32	—		
15	11. „ St. Wendel	60	—		
7	12. „ Wesel	28	—	540	—
136	II. Bezirksdirectorium Westphalen.				
29	1. Kreis Ruhr	114	12		
14	2. „ Herford	55	18		
16	3. „ Lippe	64	—		
17	4. „ Lippstadt-Arnsberg	68	—		
17	5. „ Minden	68	—		
44	6. „ Münster	180	—		
10	7. „ Paderborn	45	—		
10	8. „ Siegen	40	—	635	—
157	III. Bezirksdirectorium Hannover.				
24	1. Kreis Hannover	97	—		
8	2. „ Harburg	32	—		
15	3. „ Hildesheim	65	$6\frac{5}{12}$		
14	4. „ Hoya-Diepholz	56	—		
17	5. „ Lüneburg	68	15		
17	6. „ Oldenburg	68	—		
17	7. „ Osnabrück	68	—		
24	8. „ Ostfriesland	95	—		
18	9. „ Stade	72	—	621	$21\frac{5}{12}$
154	IV. Bezirksdirect. Braunschweig.				
20	1. Kreis Braunschweig	80	—		
15	2. „ Blankenburg	60	—		
8	3. „ Goslar	32	—	172	—
43	V. Bezirksdirect. Mecklenburg.				
13	1. Kreis Güstrow	51	6		
18	2. „ Rostock	72	—		
14	3. „ Schwerin	58	15		
8	4. „ Stavenhagen	32	—	213	21
53					
543	*Latus*	—	—	2182	$12\frac{5}{12}$

Anzahl der Mitgl.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Thlr	sgr	Thlr	sgr
543	. . . . . *Transport*	—	—	2182	$12\frac{5}{12}$
	VI. Bezirksdir. Bernburg-Eisleben.				
18	1. Kreis Bernburg	72	—		
9	2. „ Bobersberg	39	—		
8	3. „ Dessau	31	20		
16	4. „ Eilenburg	64	—		
13	5. „ Eisleben	52	—		
9	6. „ Halle	36	—		
8	7. „ Luckau	32	—		
13	8. „ Naumburg	52	—	378	20
94	**VII. Bezirksdirect. Kurhessen.**				
18	1. Kreis Cassel	71	6		
12	2. „ Corbach	48	—		
8	3. „ Eschwege	32	—		
18	4. „ Hanau	75	24		
15	5. „ Hersfeld	59	6	286	6
71	**VIII. Bezirksdirect. Thüringen.**				
19	1. Kreis Erfurt	76	—		
11	2. „ Altenburg	44	—		
18	3. „ Coburg	71	20		
12	4. „ Eisenach	48	—		
9	5. „ Gera	36	—		
14	6. „ Gotha	56	—		
14	7. „ Jena	56	—		
15	8. „ Saalfeld	60	—		
18	9. „ Sondershausen	73	15		
13	10. „ Weimar	52	—	573	5
143	**IX. Bezirksdirectorium Sachsen.**				
14	1. Kreis Neustadt-Dresden	66	—		
15	2. „ Altstadt-Dresden	60	—		
12	3. „ Freiberg	48	—		
16	4. „ Grimma	64	—		
12	5. „ Lausitz	52	—		
15	6. „ Leipzig	62	15		
18	7. „ Leipzig-Erzgebirge	72	—		
11	8. „ Voigtland	44	—	468	15
113	**X. Bezirksdirectorium der Marken.**				
13	1. Kreis Königsberg	52	—		
9	2. „ Angermünde	36	—		
11	3. „ Arnswalde	44	—		
43	4. „ Berlin	174	—		
19	5. „ Charlottenburg	52	—		
10	6. „ Frankfurt a. O.	39	15		
15	7. „ Magdeburg	60	20		
13	8. „ Stendal	52	—	510	5
133					
1097	. . . . . . *Latus*	—	—	4399	$3\frac{5}{12}$

Anzahl der Mitgl.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Th	sgr	Th	sgr
1097	. . . . *Transport*	—	—	4399	$3\frac{5}{12}$
	XI. Bezirksdirectorium Pommern.				
13	1. Kreis Stralsund	52	—		
23	2. „ Stettin	92	—		
36				144	—
	XII. Bezirksdirectorium Preussen.				
13	1. Kreis Königsberg	52	—		
15	2. „ Angerburg	56	—		
11	3. „ Danzig	44	—		
15	4. „ Elbing	58	12		
54				210	12
	XIII. Bezirksdirectorium Posen.				
17	1. Kreis Posen	68	—		
18	2. „ Bromberg	72	—		
12	3. „ Lissa	48	—		
6	4. „ Meseritz	24	—		
53				212	—
	XIV. Bezirksdirect. Schlesien.				
9	1. Kreis Breslau	36	—		
5	2. „ Creuzburg	20	—		
19	3. „ Görlitz	76	—		
15	4. „ Grünberg	60	—		
11	5. „ Namslau	44	—		
10	6. „ Neisse	40	—		
17	7. „ Reichenbach	68	—		
11	8. „ Rybnik	44	—		
97				388	—
	XV. Bezirksdirectorium Holstein.				
14	1. Kreis Altona	56	—		
12	2. „ Heide	43	6		
16	3. „ Reinfeld	64	—		
42				163	6
	XVI. Kreis Lübeck.				
11	Kreis Lübeck	40	10	40	10
	XVII. Kreis Schleswig.				
5	Kreis Schleswig	20	—	20	—
	Ausserordentliche Einnahme .	—	—	96	$25\frac{1}{12}$
1395	Summa der Einnahme .	—	—	5673	$26\frac{1}{2}$

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	Thlr	sgr	₰	Thlr	sgr	₰
I. Allgemeine.						
1. An die Hahn'sche Hofbuchhandlung in Hannover:						
a) für gelieferte Archive	3117	7	6			
b) „ 3 Bogen Mehrdruck wegen des ausführlichen Abdrucks der Vereins-Rechnung	50	15	—			
c) „ an das Directorium gelieferte Zeitschriften	28	1	6			
d) Portoverläge für Versendung der Archive an die Vereinskreise	183	28	—	3379	22	—
2. An die HH. Gebr. Jänecke in Hannover: für gelieferte Drucksachen . . .	—	—	—	88	9	5
3. „ Hrn. Begemann in Hannover: für Anfertigung des Registers zum 2. Jahrgang der pharm. Zeitung	—	—	—	20	—	—
4. „ Hrn. Prof. Ludwig in Jena: Buchbinder- und Tischler-Rechnung, die Vereins-Bibliothek betr.	—	—	—	27	28	—
5. „ Hrn. Oberdir. Dr. Bley in Bernburg: Reisespesen, Porto, Schreibmat. .	—	—	—	260	13	—
6. „ Hrn. Dir. Med.-Rath Dr. Schacht in Berlin: Porto-Auslagen	—	—	—	—	17	—
7. „ Hrn. Dir. Dr. Herzog in Braunschweig: Reisespesen nach Berlin u. Wiesbaden	—	—	—	54	25	—
8. „ Hrn. Dir. Med.-Rath Overbeck in Lemgo: Reisespesen nach Berlin, Wiesbaden und Minden	—	—	—	84	5	6
9. „ Hrn. Dir. Dr. Geiseler in Königsberg: Reisespesen nach Berlin u. Wiesbaden	83	21	—			
Porto und Schreibmaterialien . .	6	16	—	90	7	—
10. „ Hrn. Dir. Faber in Minden: Reisespesen nach Berlin	—	—	—	33	10	—
11. „ Hrn. Dir. Dr. Schlienkamp in Düsseldorf: Reisespesen nach Wiesbaden . .	—	—	—	23	—	—
12. „ Hrn. Dir. Dankwortt in Magdeburg: Reisespesen nach Berlin u. Wiesbaden	56	20	—			
Porto und Copialien	10	21	—	67	11	—
13. „ Eder in Dresden: Reisespesen nach Berlin	16	23	—			
Buchbinder, Schreibmat., Porto-Auslagen	20	13	7	37	6	7
14. „ Hrn. Archivar Schwarz: Gehalt . .	—	—	—	60	—	—
15. Für Verwaltung der General-Casse . .	—	—	—	125	—	—
Latus .	—	—	—	4352	4	6

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	—	—	—	4352	4	6
II. Für Verwaltung der Bezirksdirectorien und Kreise.						
1. Bezirksdirectorium am Rhein.						
An Hrn. Vicedir. Dr. Löhr in Cöln: Auslagen an Porto und Schreibmat. .	17	—	—			
für den Kreis Cöln: für Porto und Schreibmat.	8	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Baumeister in Inden: für Porto und Schreibmat.	3	20	—			
„ Hrn. Kreisdir. Wrede in Bonn: für Porto	5	24	—			
„ Hrn. Kreisdir. Richter in Crefeld: für Porto und Schreibmat.	5	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Bellingrodt in Oberhausen: für Porto und Schreibmat.	9	22	10			
„ Hrn. Dr. Bausch in Düsseldorf: für Porto	7	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Blank in Elberfeld: für Porto	6	25	—			
„ Hrn. Kreisdir. van Geldern in Cleve: für Porto	4	24	—			
„ Hrn. Kreisdir. Demminghoff in Schwelm: für Porto	6	20	—			
„ Hrn. Kreisdir. Wurringen in Trier: für Porto	4	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Riegel in St. Wendel: für Porto und Schreibmat.	10	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Maubach in Wesel: für Porto	5	8	—	94	24	—
2. Bezirksdirectorium Westphalen.						
An Hrn. Bezirksdir. v. d. Marck in Hamm: für Porto-Auslagen	6	23	6			
„ Hrn. Kreisdir. Bädecker in Witten: für Porto und Schreibmat.	19	26	—			
„ Hrn. Dr. Aschoff in Herford: für Porto	6	8	—			
„ Hrn. Dr. Overbeck in Lemgo: für Porto und Schreibmat.	7	6	6			
„ Hrn. Kreisdir. Christel in Lippstadt: für Porto und Schreibmat.	8	26	—			
„ Hrn. Kreisdir. Wilken in Minden: für Porto	7	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Wilms in Münster: für Porto und Schreibmat.	16	12	—			
Latus .	27	12	—	4446	28	7

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	Thlr	sgr	₰	Thlr	sgr	₰
Transport .	72	12	—	4446	28	6
An Hrn. Kreisdir. Giese in Paderborn: für Porto	4	10	—			
„ Hrn. Kreisdir. Crevecoeur in Siegen: für Porto	5	9	—	82	1	—
3. Bezirksdirectorium Hannover.						
An Hrn. Bezirksdir. Retschy in Ilten: für Porto und Schreibmat.	12	27	—			
„ Hrn. Kreisdir. Stackmann in Lehrte: für Porto	1	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Schulze in Jork: für Büchereinband	—	1	—			
„ Porto	1	29	—			
„ Hrn. Kreisdir. Horn in Gronau: für Porto, Schreibmat. etc.	1	3	1			
„ Hrn. Kreisdir. Meyer in Syke: für Porto und Schreibmat.	3	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Kraut in Hannover: für Porto	1	4	3			
„ Hrn. Kreisdir. Münster in Berne: für Porto	8	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Niemann in Neuenkirchen: für Bücher	1	24	—			
„ Porto und Schreibmat.	2	25	—			
„ Hrn. Kreisdir. v. Senden in Emden: für Porto	8	25	—			
„ Hrn. Kreisdir. Pentz in Lesum: für Porto und Schreibmat.	3	13	—	47	1	4
4. Bezirksdirectorium Braunschweig.						
An Hrn. Kreisdir. Dr. Gerhard in Wolfenbüttel: für Porto	3	22	5			
„ Hrn. Kreisdir. Hirsch in Goslar: für Porto	3	26	4			
„ Hrn. Kreisdir. Henking in Jerxheim: für Porto	2	—	—	9	18	9
5. Bezirksdirectorium Mecklenburg.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Witte in Rostock: für Porto	2	20	—			
„ Hrn. Kreisdir. Fischer in Friedland: für Porto	3	23	—			
„ Hrn. Kreisdir. Grimm in Rostock: für Porto	5	5	—			
Latus .	11	18	—	4585	19	7

Vereins-Rechnung.
Ausgabe.

	Thlr	sgr	₰	Thlr	sgr	₰
Transport .	11	18	—	4585	19	7
An Hrn. Kreisdir. Hollandt in Güstrow:						
für Porto	4	1	—			
„ Hrn. Kreisdir. Sarnow in Schwerin:						
für Porto	6	15	—	22	4	—
6. Bezirksdirectorium Bernburg-Eisleben.						
An Hrn. Bezirksdir. Brodkorb in Halle:						
für Porto und Schreibmat.	6	26	—			
„ den Kreis Bernburg: Porto . . .	8	26	—			
„ Hrn. Kreisdir. Knorr in Sommerfeld:						
für Porto	4	23	—			
„ Hrn. Kreisdir. Reisner in Dessau:						
für Porto	4	20	—			
„ Hrn. Kreisdir. Jonas in Eilenburg:						
für Porto	10	22	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Colberg in Halle:						
für Porto	4	21	—			
„ Hrn. Kreisdir. Schumann in Golssen:						
für Porto	6	16	—			
„ Kreisdir. Dr. Tuchen in Naumburg:						
für Porto	4	10	—	51	17	—
7. Bezirksdirectorium Kurhessen.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Wild in Cassel:						
für Porto	3	15	—			
„ den Kreis Cassel: Porto	9	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Kümmell in Corbach:						
für Porto	6	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Gumpert in Eschwege.						
für Porto	4	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Beyer in Hanau:						
für Porto	5	25	9			
„ Hrn. Kreisdir. Müller in Hersfeld:						
für Porto	4	15	1	32	25	10
8. Bezirksdirectorium Thüringen.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Bucholz in Erfurt:						
für Porto und Schreibmat.	6	3	—			
„ Hrn. Kreisdir Lucas in Erfurt:						
für Porto-Auslagen	5	18	—			
„ Kreisdir. Schröter in Cahla:						
für Porto	2	10	—			
„ Hrn. Kreisdir. Springmühl in Hildburghausen:						
für Porto	7	—	—			
Latus .	21	1	—	4692	6	5

Digitized by Google

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	21	1	—	4692	6	5
An Hrn. Kreisdir. Oswald in Eisenach: für Porto und Schreibmat.	4	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Schröder in Gera: für Porto	2	14	—			
„ Hrn. Kreisdir. Hederich in Gotha: für Büchereinband	—	7	6			
„ Porto und Schreibmat.	5	12	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Mirus in Jena: für Porto und Schreibmat.	6	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Gerste in Saalfeld: für Porto und Schreibmat.	6	21	—			
„ Hrn. Kreisdir. Hirschberg in Sondershausen: für Porto und Schreibmat.	4	15	9			
„ Hrn. Kreisdir. Krappe in Weimar: für Porto	2	21	—	52	24	9
9. Bezirksdirectorium Sachsen.						
An Hrn. Bezirksdir. Vogel in Dresden: für Porto und Schreibmat.	10	29	—			
„ Hrn. Kreisdir. Eder in Dresden: für Porto-Auslagen	6	2	6			
„ Hrn. Kreisdir. Krause in Freiberg: für Porto	1	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Berndt in Grimma: für Porto und Schreibmat.	—	11	—			
„ Hrn. Kreisdir. Brückner in Löbau: für Porto-Auslagen	1	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Schubert in Leipzig: für Porto und Schreibmat.	1	2	—			
„ Hrn. Kreisdir. Fischer in Colditz: für Porto und Schreibmat.	3	5	—			
„ Hrn. Kreisdir. Jessen in Plauen: für Porto	—	12	6	24	2	—
10. Bezirksdirectorium der Marken.						
An Hrn. Dir. Dr. Geiseler in Königsberg: für Porto-Auslagen	8	1	—			
„ Hrn. Kreisdir. Mylius in Soldin: für Porto und Schreibmat.	6	—	—			
„ Hrn. Ehrendir. Bolle in Angermünde: für Porto-Auslagen	4	27	—			
„ Hrn. Kreisdir. Zippel in Stargard: für Porto-Auslagen	6	8	—			
„ Hrn. Kreisdir. Stresemann in Berlin: für Porto und Schreibmat.	2	2	—			
Latus .	27	8	—	4769	3	2

Vereins-Rechnung.

Ausgabe.

	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	27	8	—	4769	3	2
An Hrn. Kreisdir. Holtz in Charlottenburg:						
für Porto	11	26	6			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Hartmann in Magdeburg:						
für Porto und Schreibmat.	14	1	—			
„ Hrn. Kreisdir. Strauch in Frankfurt:						
für Porto-Auslagen	3	19	—			
„ Hrn. Kreisdir. Treu in Stendal:						
für Porto	5	20	—	62	14	6
11. Bezirksdirectorium Pommern.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Marsson in Wolgast:						
für Büchereinband	3	2	—			
„ Porto	7	17	6			
„ Hrn. Kreisdir. Marquardt in Stettin:						
für Bücher	2	28	—			
„ Porto	10	6	6	23	24	—
12. Bezirksdirectorium Preussen.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Ihlo in Fischhausen:						
für Porto-Auslagen	9	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Lottermoser in Königsberg:						
für Porto und Schreibmat.	5	20	—			
„ Hrn. Kreisdir. Schlenther in Insterburg:						
für Porto	4	2	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Schuster in Danzig:						
für Porto	7	7	6			
„ Hrn. Kreisdir. Hildebrand in Elbing:						
für Porto und Schreibmat.	11	3	—	37	2	6
13. Bezirksdirectorium Posen.						
An Hrn. Bezirksdir. Legal in Kosten:						
für Porto	3	4	8			
„ Hrn. Kreisdir. Reimann in Posen:						
für Porto und Schreibmat.	7	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Weise in Nakel:						
für Porto und Schreibmat.	10	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Rauchfuss in Lissa:						
für Porto	4	18	—			
„ Hrn. Kreisdir. Wolff in Meseritz:						
für Porto	2	20	—	27	12	8
Latus .	—	—	—	4919	26	10

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	—	—	—	4919	26	10
14. Bezirksdirectorium Schlesien.						
An Hrn. Bezirksdir. Kretschmer in Breslau:						
für Porto	5	2	—			
„ den Kreis Breslau:						
Porto-Auslagen	2	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Finke in Krappitz:						
für Porto	2	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Struve in Görlitz:						
für Porto	14	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Hirsch in Grünberg:						
für Porto und Schreibmat.	10	11	—			
„ Hrn. Kreisdir. Wilde in Namslau:						
für Porto und Schreibmat.	8	6	—			
„ Hrn. Kreisdir. Beckmann in Neisse:						
für Bücher und Büchereinband . . .	9	15	—			
„ Porto	6	25	—			
„ Hrn. Kreisdir. Drenkmann in Glatz:						
für Porto und Schreibmat.	7	25	—			
„ Hrn. Kreisdir. Fritze in Rybnik:						
für Porto	1	15	—	67	24	—
15. Bezirksdirectorium Holstein.						
An Hrn. Bezirksdir. Claussen in Oldenburg:						
für Porto und Schreibmat.	13	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Conn in Altona:						
für Porto und Schreibmat.	6	4	—			
„ Hrn. Kreisdir. Ruge in Heide:						
für Porto und Schreibmat.	6	—	—	25	19	—
16. Kreis Lübeck.						
An Hrn. Kreisdir. Gottschalk in Lübeck:						
für Porto	—	7	—	—	7	—
17. Kreis Schleswig.						
An Hrn. Kreisdir. Lehmann in Rendsburg:						
für Porto	2	15	—	2	15	—
Latus .	—	—	—	5016	1	10

Digitized by Google

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	Thlr	sgr	pf	Thlr	sgr	pf
Transport .	—	—	—	5016	1	10
III. An die Gehülfen-Unterstützungs-Casse.						
Von 1387 Mitgliedern pro 1864	693	15	—			
„ 25 Mitgliedern pro 1863	12	15	—	706	—	—
Summa der Ausgaben .	—	—	—	5722	1	10
Abschluss.						
Geld-Einnahme	—	—	—	5673	26	6
Geld-Ausgabe	—	—	—	5722	1	10
Weniger Einnahme .	—	—	—	48	5	4

Dieses Deficit ist durch die Vereins-Capital-Casse gedeckt und dort in Ausgabe gestellt worden.

Otto Eder,
d. Z. Cassenverwalter.

Revidirt und richtig befunden.

Faber.

Einnahme der General-Casse im Jahre 1864.

Namen der Bezirke.	Zahl der gelieferten Archive	Zahl der Mitgl.	Vereins-Casse. Thlr	Vereins-Casse. sgr	Vereins-Casse. ₰	Vereins-Capital-Casse. Thlr	Gehülfen-Unterstützungs-Casse. Thlr	Gehülfen-Unterstützungs-Casse. sgr	Gehülfen-Unterstützungs-Casse. ₰	Allgemeine Unterstützungs-Casse. Thlr	Allgemeine Unterstützungs-Casse. sgr	Allgemeine Unterstützungs-Casse. ₰	Brandes- und Wackenroder-Stiftung. Thlr	Brandes- und Wackenroder-Stiftung. sgr		Anderweite Cassen. Thlr	Anderweite Cassen. sgr		Summa der Einnahme. Thlr	Summa der Einnahme. sgr	Summa der Einnahme. ₰
am Rhein	137	136	540	—	—	30	33	25	—	2	24	—	—	—		—	—		606	19	—
Westphalen	158	157	635	—	—	12	76	18	9	5	—	—	—	—		—	—		728	18	9
Hannover	154	154	621	21	5	12	72	19	—	78	12	—	—	—		—	—		784	22	5
Braunschweig	43	43	172	—	—	4	34	—	—	7	15	—	—	—		—	—		217	15	—
Mecklenburg	54	53	213	21	—	2	84	10	—	5	10	—	—	—		—	—		305	11	—
Bernburg-Eisleben	95	94	378	20	—	6	48	5	—	3	5	—	—	—		—	—		436	—	—
Kurhessen	74	71	286	6	—	10	22	15	8	11	—	3	2	—	W.	—	—		331	21	11
Thüringen	143	143	573	5	—	16	75	22	—	4	—	—	—	—		—	—		668	27	—
Sachsen	115	113	468	15	—	10	172	25	—	13	20	—	—	—		—	10	Dr. M. Ph. germ.	665	10	—
der Marken	133	133	510	5	—	14	281	25	8	14	5	—	—	—		4	—		824	5	8
Pommern	36	36	144	—	—	4	25	15	—	5	5	—	—	—		—	—		178	20	—
Preussen	54	54	210	12	—	6	23	26	—	—	—	—	—	—		—	—		240	8	—
Posen	53	53	212	—	—	8	16	15	4	—	—	—	—	—		—	—		236	15	4
Schlesien	98	97	388	—	—	16	54	4	—	5	20	—	—	—		—	—		463	24	—
Holstein	42	42	163	6	—	10	20	10	—	—	—	—	3	—		—	—		196	16	—
Lübeck	11	11	40	10	—	4	2	10	—	—	—	—	—	—		—	—		46	20	—
Schleswig	5	5	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—		20	—	—
Ausserord. Einnahme	—	—	96	25	1	—	25	25	6	—	—	—	—	—		—	—		122	20	7
	1405	1395	5673	26	6	164	1071	1	11	155	26	3	5	—		4	10		7074	4	8

Abrechnung über das Vereins-Capital des Apotheker-Vereins in Norddeutschland für das Jahr 1864.

				Belegte Capitalien			Baar.		
	ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰
I. Einnahme.									
A. Bei Ablegung der Rechnung für das Jahr 1863 betrug das *Corpus bonorum*..	—	—	—	13944	10	—	463	20	3
B. An Zinsen: von 12000 ℛ Hypothek auf der Kuntze'schen Apotheke in Berlin........... 12 Monate. $4^1/_2$ Proc.	540	—	—						
500 „ Magdeb.-Halberst. Eisenb.-Prior. 12 „ 4 „	20	—	—						
200 „ Cöln-Mind. Eisenb.-Prior....... 12 „ 4 „	8	—	—						
200 „ Preuss. Staats-Anleihe......... 12 „ $4^1/_2$ „	9	—	—						
200 „ „ „ .... 12 „ 4 „	8	—	—						
100 „ Preuss. Landrentenbrief....... 12 „ 4 „	4	—	—						
700 fl. Oestreich. National-Anleihe.... 12 „ 5 „	22	3	6						
2500 Francs Oestr.-Franz. Eisenb.-Prior. 12 „ 3 „	20	4	—				631	7	6
C. Coursdifferenz beim Ankauf von 200 ℛ Preuss. Staatsanl. v. J. 1852 Lit. C. No. 5316	—	—	—	—	—	—	8	22	6
D. Eintrittsgelder neuer Mitglieder..........................	—	—	—	—	—	—	164	—	—
E. Im Laufe des Jahres wurden belegt laut Ausgabe B..............	—	—	—	200	—	—			
				14144	10	—	1267	20	3
II. Ausgabe.									
A. An Portovorlägen........................ 2 ℛ 18 sgr 6 ₰									
B. „ belegten Capitalien: Preuss. Staatsanl. v. 1852 Lit. C. No. 5316 200 „ — „ — „									
C. Fällige Zinsen beim Ankauf desselben.............. 1 „ 2 „ — „									
D. Einholen neuer Coupons zu 2500 Frcs. Oesterr.-Fr. Prior...... — „ 15 „ — „									
E. Verwaltung der Vereins-Capital-Casse.............. 25 „ — „ — „									
F. Vorschuss zur Pharm. germ. an Hrn. Dir. Danckwortt....... 200 „ — „ — „									
G. Zuschuss zur Vereins-Casse.............. 48 „ 5 „ 4 „							477	10	10
Bestand...	—	—	—	14144	10	—	790	9	5

Dr. Friedrich Meurer.

Verzeichniss der im Jahre 1864 dem Vereine beigetretenen Mitglieder.

	ᵯ	ᵯ
Bezirk am Rhein.		
Kreis Cöln. Hr. Ap. van Garsen in Cöln	2	
„ Bonn. Hr. Ap. Dr. Sternau in Andernach . . .	2	
„ Duisburg-Essen. HH. Ap. Pickhard in Mühlheim, Sabel in Essen, Dr. Rebling das., Grevel in Steele, Wulkow in Ruhrort	10	
„ Schwelm. Hr. Ap. Lampe in Wermelskirchen . .	2	
„ St. Wendel. HH. Ap. Berking in Saarlouis, Girskausen in Neuenkirchen	4	
„ Wesel. HH. Ap. Maubach in Wesel, v. Gimborn in Emmerich, Rauch das., Schmithals in Büderich, Enk	10	30
Bezirk Westphalen.		
Kreis Ruhr. Hr. Ap. Gödecke in Langendeer	2	
„ Herford. HH. Ap. Sonneborn in Spenge, Smit in Enge, Dr. Schreiber in Bielefeld, Ziegeler in Bergholzhausen	8	
„ Lippe. Hr. Bertholt in Barntrup	2	12
Bezirk Hannover.		
Kreis Hannover. HH. Drog. Bengen in Hannover, Ap. Wehrsen das.	4	
„ Lüneburg. Hr. Ap. Zeddies in Gartung	2	
„ Oldenburg. HH. Ap. Friedhof in Oldenburg, Harms in Heppens	4	
„ Ostfriesland. Hr. Ap. Kittel in Dornum	2	12
Bezirk Braunschweig.		
Kreis Braunschweig. HH. Ap. Brautlecht in Wendenburg, Dr. Gerhard in Wolfenbüttel	4	4
Bezirk Mecklenburg.		
Kreis Güstrow. Hr. Ap. Holland in Güstrow	2	2
Bezirk Bernburg-Eisleben.		
Kreis Bernburg. Hr. Ap. Strucke	2	
„ Bobersberg. Hr. Ap. Euchler in Pförten	2	
„ Dessau. Hr. Ap. Kahleiss in Radegast.	2	6
Latus .	—	66

Digitized by Google

Vereins-Capital-Casse.	ℛ	ℛ
Transport .	—	66
Bezirk Kurhessen.		
Kreis Herford. Hr. Ap. Siebert in Frohnhausen . . .	2	
„ Hanau. HH. Ap. Weber in Selbold, Stamm in Steinau	4	
Kreis Cassel. Hr. Ap. Brock in Cassel	2	
„ Corbach. Hr. Ap. Schütz in Wildungen	2	10
Bezirk Thüringen.		
Kreis Coburg. Hr. Ap. Heil in Coburg	2	
„ Eisenach. Hr. Ap. Keydell in Gerstungen . . .	2	
„ Erfurt. Hr. Ap. Bohler in Langensalza	2	
„ Gera. Hr. Ap. Bodenhausen in Wurzbach . . .	2	
„ Jena. HH. Ap. Dr. Bertram in Apolda, Staffel in Münchenbernsdorf	4	
„ Sondershausen. HH. Ap. Vogt in Gross-Ehrich, Reif in Keula	4	16
Bezirk Sachsen.		
Kreis Dresden-Neustadt. HH. Ap. Liebe in Dresden, Drog. Dr. Lubold das.	4	
„ Dresden-Altstadt. Hr. Ap. Kriebel in Hohnstein	2	
„ Leipzig. Hr. Ap. Schubert in Leipzig	2	
„ Leipzig-Erzgebirge. Hr. Ap. Häpe in Chemnitz	2	10
Bezirk der Marken.		
Kreis Königsberg. Hr. Ap. Lämmerhirt in Cüstrin . .	2	
„ Arnswalde. HH. Ap. Marquart in Woldenberg, Rost in Pyritz	4	
„ Berlin. Hr. Ap. v. Geesnar in Berlin	2	
„ Magdeburg. HH. Ap. Claus in Egeln, Schwabe in Erxleben	4	
„ Stendal. Hr. Ap. Krocher in Jerichow.	2	14
Bezirk Pommern.		
Kreis Stralsund. HH. Ap. Schenk in Greifswald, Katerbau in Anklam	4	4
Bezirk Preussen.		
Kreis Angerburg. HH. Ap. Kichler in Dalkehmen, Bernecker in Gumbinnen	4	
„ Elbing. Hr. Ap. Förster in Thiergart	2	6
Latus .	—	126

Vereins-Capital-Casse.	ℛ	ℛ
Transport .	—	126
Bezirk Posen.		
Kreis Bromberg. Hr. Ap. Jacobsohn in Bromberg . .	2	
„ Lissa. HH. Ap. Fuchs in Lissa, Wimmer das. .	4	
„ Posen. Hr. Ap. Krause in Schmiegel	2	8
Bezirk Schlesien.		
Kreis Görlitz. HH. Ap. Chausry in Kupferberg, Dunkel in Hirschberg, Knobloch in Lüben, Muche in Friedeberg	8	
„ Reichenbach. Hr. Ap. Hirsche in Landeck. . .	2	
„ Rybnik. HH. Ap. Knop in Loslau, Weidlich in Ratibor, Ventzky in Beuthen	6	16
Bezirk Holstein.		
Kreis Heide. Hr. Ap. Sonnielsen in Heide	2	
„ Reinfeld. HH. Agent Reneck in Neumünster, Ap. Riedel in Kiel.	4	
„ Altona. HH. Ap. Höpner in Altona, Blutegelhändler Oettinger in Hamburg	4	10
Kreis Lübeck.		
HH. Ap. Pfaff in Lübeck, Griese das.	4	4
Summa .	—	164

Rechnung
der
Gehülfen-Unterstützungs-Casse pro 1864.

	Nominal-Werth. ℛ	sgr	₰	Werth in Rechnung gestellt. Pr. Cour. ℛ	sgr	₰
Corpus bonorum.						
1) Königl. Preuss. Staats-Schuldscheine Lit. F. vom Jahre 1842 à $3^1/_2$ Proc.:						
No. 68,303, 100 Thlr.						
„ 68,304, 100 „						
„ 68,305, 100 „						
„ 68,306, 100 „						
„ 129,108, 100 „						
„ 132,555, 100 „						
„ 182,428, 100 „						
„ 182,429, 100 „						
„ 207,131, 100 „						
„ 207,132, 100 „						
„ 207,133, 100 „						
Desgl. Lit. G. „ 16,148, 50 „						
in Summa	1150	—	—	1150	—	—
2) Fürstl. Schaumburg-Lippesche Schuldverschreibung vom Jahre 1841 à 4 Prc.:						
Lit. B. No. 10. 500 Thlr.						
„ C. „ 109. 100 „						
in Summa	600	—	—	600	—	—
3) Fürstl. Lippe'sche Landcasse in Detmold à $3^1/_2$ Prc.	1000	—	—	1000	—	—
4) Staats-Anleihe der Stadt Lübeck à 4 Prc., No. 860 u. No. 1972 à 500 Thlr.	1000	—	—	1000	—	—
5) Meier Reue in Evenhausen	1000	—	—	1000	—	—
6) Freimaurer-Loge in Bernburg	750	—	—	750	—	—
7) Rendant Schönichen in Bernburg ...	1000	—	—	1000	—	—
8) Kaufmann Tölcke in Oerlinghausen	2000	—	—	2000	—	—
9) Königl. Preuss. Prämien-Anleihe vom Jahre 1855 à $3^1/_2$ Prc. Ser. 670. No. 66,901—66,905 à 100 Thlr.	500	—	—	500	—	—
10) Königl. Sächsische Staats-Anleihe vom Jahre 1855						
Ser. I. No. 8628 à 4 Prc. 500 Thlr.						
„ „ 9101 „ 500 „						
„ „ 9890 „ 500 „						
„ „ 9956 „ 500 „						
in Summa	2000	—	—	2000	—	—
11) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1855, Lit. A. No. 2497 à $4^1/_2$ Prc.	1000	—	—	1000	—	—
Latus ...	—	—	—	12000	—	—

Digitized by Google

Gehülfen-Unterstützungs-Casse.	Nominal-Werth. Thlr	sgr	pf	Werth in Rechnung gestellt. Pr. Cour. Thlr	sgr	pf
Transport...	—	—	—	12000	—	—
12) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1855, Lit. B. No. 5062........	500	—	—	500	—	—
13) Kaiserl. Oesterr. National-Anleihe à 5 Prc. No. 8907 und 94,219 à 1000 fl., angekauft à 84 Prc................	fl. 2000	—	—	1120	—	—
14) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1857, Lit. A. No. 1907 à $4^{1}/_{2}$ Prc.	1000	—	—	1000	—	—
15) 1 Berliner Stadt-Obligation à 84 Prc.	100	—	—	84	—	—
16) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1856, Lit. B. No. 2263 à $4^{1}/_{2}$ Prc.	500	—	—	500	—	—
17) Desgl. vom J. 1854, Lit. B. No. 3007	500	—	—	500	—	—
18) Kaiserl. Oesterr. National-Anleihe à 5 Prc., No. 105,506, 216,373, 267,125 à 1000 fl., angekauft à 85 Prc.......	fl. 3000	—	—	1700	—	—
19) Lemberger Grundentlastungs-Fond, No. 3539 à 5 Prc., angekauft à 97 Prc.	fl. 500	—	—	263	10	—
20) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1853, Lit. A. No. 1704, angekauft à $94^{1}/_{2}$ Prc..................	1000	—	—	945	—	—
21) Königl. Preuss. Staatsschuldscheine à $3^{1}/_{2}$ Prc, Lit. A. No. 56,582, angekauft à 88 Prc....................	1000	—	—	880	—	—
22) Pharmaceut Knoll in Crossen......	20	—	—	20	—	—
23) Königl. Preuss. Staatsschuldscheine à $3^{1}/_{2}$ Prc., Lit. A. No. 61,509, angekauft à $89^{2}/_{3}$ Prc..................	1000	—	—	896	20	—
24) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1853, Lit. B. No. 1682, angekauft à $99^{13}/_{24}$ Prc..................	500	—	—	497	21	3
25) Desgl. Lit. B. No. 1832. à $99^{13}/_{24}$ Prc.	500	—	—	497	21	3
26) Königl. Preuss. Staatsschuldscheine à $3^{1}/_{2}$ Prc., Lit. B. No. 20,537, à $89^{7}/_{8}$...	500	—	—	449	11	—
27) Desgl. Lit. A. No. 65,401, angekauft à $89^{3}/_{4}$ Prc........................	1000	—	—	897	15	—
Summa...	—	—	—	22751	8	6

Gehülfen-Unterstützungs-Casse.	*Activa.* Thlr	sgr	pf	*Baar.* Thlr	sgr	pf
Einnahme.						
Tit. I. Bestand der vorjährigen Rechnung	—	—	—	380	26	6
S. p. s.	—	—	—	380	26	6
„ II. Defecte.						
„ III. Reste. — Rückständige Zinsen v. Rendant Schönichen in Bernburg für 6 Jahre und zwar pr. Februar 1859 bis 1865 incl.						
„ IV. Zurückgezahlte Capitalien. — Auf das unter dem 25. Septbr. 1860 an den Pharmaceut. Knoll in Crossen dargeliehene Capital von 100 Thlr, als 4te Abschlagszahlung	—	—	—	20	—	—
S. p. s.	—	—	—	20	—	—
Tit. V. Zinsen.						
1) Zinsen von der Loge in Bernburg von 750 Thlr à 4 Prc. pr. 26. April $18^{63}/_{64}$ ..	—	—	—	30	—	—
2) Desgl. vom Meier Reue in Evenhausen von 1000 Thlr à 4 Prc. pro 1. April $18^{63}/_{64}$	—	—	—	40	—	—
3) Desgl. von der Landcasse in Detmold von 1000 Thlr à $3^1/_2$ Prc. pr. 26. April $18^{63}/_{64}$	—	—	—	35	—	—
4) Desgl. von J. B. Tölcke in Oerlinghausen von 2000 Thlr à 4 Prc. pr. 1. Juni $18^{63}/_{64}$	—	—	—	80	—	—
5) Halbjährige Zinsen von 500 fl. Oesterr. Grundentlastungs-Fonds à 5 Proc., $12^1/_2$ fl. pr. 1. Mai 1864 à $85^3/_4$ Prc.	—	—	—	7	4	4
Desgl. $12^1/_2$ fl. pr. 1. Nov. à $85^1/_2$ Prc.	—	—	—	6	28	6
6) Zinsen von 1000 fl. Oesterr. National-Anleihe à 5 Prc. pr. 1. Octbr. $18^{63}/_{64}$ 50 fl. à $96^3/_4$ Prc.	—	—	—	32	7	6
7) Desgl. von 4000 fl. Oesterr. National-Anleihe à 5 Prc. pr. 1. Jan. $18^{64}/_{65}$, 200 fl. à $96^3/_4$ Prc.	—	—	—	129	—	—
8) Desgl. von 500 Thlr Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1856, Lit. B. No. 2263 à $4^1/_2$ Prc. pro 2. Jan. $18^{64}/_{65}$	—	—	—	22	15	—
9) Desgl. von 1000 Thlr Preuss. Staats-Schuldscheine à $3^1/_2$ Proc. Lit. A. No. 61509 pr. 1864	—	—	—	35	—	—
10) Desgl. von 1000 Thlr Preuss. Staatsschuldscheine, Lit. A. No. 56,582, pro 1864	—	—	—	35	—	—
11) Desgl. von 1150 Thlr Preuss. Staatsschuldscheine à $3^1/_2$ Prc. pro 1864 ...	—	—	—	40	7	6
Latus ...	—	—	—	493	2	10

Gehülfen-Unterstützungs-Casse.	Activa. Thlr	sgr	₰	Baar. Thlr	sgr	₰
Transport...	—	—	—	493	2	10
12) Zinsen von 600 Thlr Bückeburg. Schuldverschreibungen à 4 Prc. pr. 1864...	—	—	—	24	—	—
13) Desgl. von 100 Thlr Berliner Stadt-Obligationen No. 3849 à $3^1/_2$ Prc. pr. 1864	—	—	—	3	15	—
14) Desgl. von 2000 Thlr Königl. Sächsischer Staats-Anleihe à 4 Prc. pr. 1864	—	—	—	80	—	—
15) Desgl. von 1000 Thlr Lübecker Staats-Anleihe à 4 Prc. pro 1864..........	—	—	—	40	—	—
16) Desgl. von 500 Thlr Preuss. Prämien-Anleihe, Ser. 670. No. 66901—905 à $3^1/_2$ Prc. pro 1. April 1864..........	—	—	—	17	15	—
17) Desgl. von 500 Thlr Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1854, Lit. B. No. 3007 à $4^1/_2$ Prc. pr. 1. Octbr. $18^{63}/_{64}$......	—	—	—	22	15	—
18) Desgl. von 1000 Thlr Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1855, Lit. A. No, 2497 à $4^1/_2$ Prc. pr. 1. Octbr. $18^{63}/_{64}$......	—	—	—	45	—	—
19) Desgl. von 500 Thlr Preuss. Staats-Anleihe von 1855, Lit. B. No. 5062 à $4^1/_2$ Prc. pr. 1. Octbr. $18^{63}/_{64}$........	—	—	—	22	15	—
20) Desgl. von 1000 Thlr Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1853, Lit. A. No. 1704 à 4 Prc. pr. 1. Octbr. $18^{63}/_{64}$........	—	—	—	40	—	—
21) Desgl. von 1000 Thlr Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1857, Lit. A. No. 1907 à $4^1/_2$ Prc. pr. 1. Octbr. $18^{63}/_{64}$......	—	—	—	45	—	—
22) Desgl. von 500 Thlr Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1853, Lit. B. No. 1832 à 4 Prc. pr. 1. Octbr. $18^{13}/_{64}$	—	—	—	20	—	—
23) Desgl. von 500 Thlr Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1853, Lit. B. No. 1682 à 4 Prc. pr. 1. Octbr. $18^{63}/_{64}$........	—	—	—	20	—	—
24) Desgl. von 1000 Thlr Preuss. Staats-Schuldscheine, Lit. A. No. 65,401 à $3^1/_2$ Prc. pr. 1864..................	—	—	—	35	—	—
25) Desgl. von 500 Thlr. Lit. B. No. 20537 à $3^1/_2$ Prc. pr. 1864	—	—	—	17	15	—
Summa...	—	—	—	925	17	10
Tit. VI. Ausserordentliche Einnahme.						
An ausserordentlicher Einnahme laut Anlage A....................	—	—	—	1126	1	11
S. p. s.	—	—	—	1126	1	11
Tit. VII. Gewöhnliche Einnahme.						
Von 1387 Mitgliedern à 15 sgr vom Jahre 1864	—	—	—	693	15	—
An rückständigen Beiträgen vom Jahre 1863 für 25 Mitgl. à 15 sgr	—	—	—	12	15	—
Summa...	—	—	—	706	—	—

Gehülfen-Unterstützungs-Casse.	*Activa.* Thlr	sgr	₰	*Baar.* Thlr	sgr	₰
Recapitulation der Einnahme.						
Bestand des *Corpus bonorum*	22771	8	6			
Hiervon ab an zurückgezahlten Capitalien	20	—	—			
bleiben...	22751	8	6			
Tit. I. Bestand der vorjährigen Rechnung	—	—	—	380	26	6
„ II. Zurückbezahlte Capitalien	—	—	—	20	—	—
„ V. Zinsen	—	—	—	925	17	10
„ VI. Ausserordentliche Einnahme	—	—	—	1126	1	11
„ VII. Gewöhnliche Einnahme	—	—	—	706	—	—
Summa...	22751	8	6	3158	16	3
Ausgaben.						
Tit. I. An Unterstützungen wurden im Jahre 1864 laut Anlage B. verausgabt	—	—	—	2130	—	—
S. p. s.	—	—	—	2130	—	—
Tit. II. Ausserordentliche Ausgaben.						
1) Porto für Brief- und Geldsendungen an die Herren Vereinsbeamten u. Gehülfen	—	—	—	10	15	—
2) für Copialien und Schreibmaterialien, Briefcouverts etc.	—	—	—	4	10	—
3) An den Banquier in Lemberg für Besorgung neuer Zinscoupons zu 500 fl. Oesterr. Grundentlastungs-Fonds, für Stempel, Porto, Provision etc. etc.....	—	—	—	2	20	5
Summa...	—	—	—	17	15	5
Tit. III. Ausgeliehene Capitalien. Keine.						
Recapitulation der Ausgaben.						
Tit. I. Unterstützungen	—	—	—	2130	—	—
„ II. Ausserordentliche Ausgaben	—	—	—	17	15	5
Summa...	—	—	—	2147	15	5
Abschluss.						
Die Einnahme pro 1864 betrug..........	22751	8	6	3158	16	3
Die Ausgaben betrugen	—	—	—	2147	15	5
Mithin ein Cassenbestand von...	22751	8	6	1011	—	10
Am Schlusse der Rechnung pro 1864 betrug das *Status bonorum*:						
a) an Activa............	22751	8	6			
b) „ Baar	—	—	—	1011	—	10

Lemgo, den 1. Mai 1865.

Overbeck.

Anlage A.

Verzeichniss

der

ausserordentlichen Beiträge für die Gehülfen-Unterstützungs-Casse vom Jahre 1864.

		ℛ	sgr	₰
	A. Von Nichtmitgliedern des Vereins.			
1	Von dem Hamburg-Altonaer Apotheker-Verein	50	—	—
2	Von dem Apotheker-Verein im Erzgebirge	15	—	—
3	„ „ Hrn. Administrator Wierz, z. Z. in Brühl bei Bonn	2	—	—
	Durch Hrn. Med.-Rath Bley empfangen:			
4	Von dem Pharmac. Hrn. Trommsdorff in Langensalza	1	—	—
5	„ „ „ „ Alfred Dux in Braubach	1	—	—
6	„ „ „ „ A. G. Scharf in Höchst	1	—	—
	=	70	—	—
	B. Summarisches Verzeichniss der ausserordentlichen Beiträge für die Gehülfen-Unterstützungs-Casse von den Mitgliedern des Vereins.			
	Aus den Bezirken:			
1	am Rhein	33	25	—
2	Westphalen	76	18	9
3	Hannover	72	19	—
4	Braunschweig	34	—	—
5	Mecklenburg	84	10	—
6	Bernburg-Eisleben	48	5	—
7	Kurhessen	22	15	8
8	Thüringen	75	22	—
9	Sachsen	172	25	—
10	der Marken	281	25	8
11	Pommern	25	15	—
12	Preussen	23	26	—
13	Posen	16	15	4
14	Schlesien	54	4	—
15	Holstein	20	10	—
16	Lübeck	2	10	—
	Ferner ist nachträglich pr. 1863 noch eingegangen: aus dem Kreise Sondershausen	10	25	6
	Summa	1056	1	11
	Recapitulation der ausserordentlichen Einnahme:			
	A. Von Nichtmitgliedern des Vereins	70	—	—
	B. Von Mitgliedern des Vereins	1156	1	11
	Summa	1126	1	11

Anlage B.

Im Jahre 1864 wurden folgende Unterstützungen bewilligt:

No.		Thlr	Sgr	Pf
1	Für Alharus in Angerburg	60	—	—
	als Restzahlung nachträgl. pro 1863 noch	5	—	—
2	„ Breckenfelder in Dargun	100	—	—
3	„ Bräunert in Bischowitz	80	—	—
4	„ Bahl in Güstrow	60	—	—
5	„ Büge in Lobsens	60	—	—
6	„ Croweke in Schlawe	80	—	—
7	„ Diedrich in Kellinghausen	60	—	—
8	„ Diecks in Schwarme bei Verden . .	50	—	—
	„ Denselben zu einer Cur in der Heil-Anstalt zu Ostemburg bei Oldenburg	50	—	—
9	„ Elsner in Posen	50	—	—
10	„ Görnemann in Jerichow bei Genthin .	50	—	—
11	„ Graf in Cölln bei Meissen	50	—	—
12	„ Hintzmann in Teterow	50	—	—
13	„ Hesse in Dresden	25	—	—
14	„ Ibener in Düben	85	—	—
15	„ Keller in Haynau in Schlesien . . .	100	—	—
16	„ Mertin in Paderborn	80	—	—
17	„ Müller in Krappitz	40	—	—
18	„ Niedt in Chemnitz	30	—	—
19	„ Neumann in Goldap	50	—	—
20	„ Otto jetzt in Berlin	60	—	—
	Ausserdem hat derselbe noch in Sagan erhalten	15	—	—
21	„ Rehfeld in Güntersberge am Harz . .	60	—	—
22	„ Ravenstein in Anger bei Leipzig . .	50	—	—
23	„ Stephan in Berlin	50	—	—
24	„ Schwarz in Bernburg	100	—	—
25	„ Schiffer in Essen	85	—	—
26	„ Schellhorn in Frauenstein	85	—	—
27	„ Schumann in Pottschappel bei Dresden	50	—	—
28	„ Seyffert in Vorsfelde	50	—	—
29	„ Sturm in Prechlau	75	—	—
30	„ Vogt in Nenndorf	100	—	—
31	„ Wolf in Schwalenberg	75	—	—
32	Zur Disposition des Unterstützungs-Vereins in Berlin	60	—	—
	Summa .	2130	—	—

Abrechnung der General-Casse mit der

Einnahme.

		Thlr	sgr	pf	Thlr	sgr	pf
	Bezirk am Rhein.						
Kreis	Cöln	3	—	—			
„	Bonn	14	10	—			
„	Düsseldorf	1	—	—			
„	Elberfeld	8	15	—			
„	Schwelm	2	—	—			
„	St. Wendel	4	—	—			
„	Trier	1	—	—	33	25	—
	Bezirk Westphalen.						
Kreis	Ruhr	19	10	—			
„	Herford	4	—	—			
„	Lippe	20	—	—			
„	Arnsberg	3	1	—			
„	Siegen	9	—	—			
„	Münster	10	27	9			
„	Minden	10	10	—	76	18	9
	Bezirk Hannover.						
Kreis	Hannover	2	6	—			
„	Harburg	11	—	—			
„	Hildesheim	6	—	—			
„	Hoya-Diepholz	4	—	—			
„	Lüneburg	4	24	—			
„	Oldenburg	5	—	—			
„	Osnabrück	8	15	—			
„	Ostfriesland	13	—	—			
„	Stade	18	4	—	72	19	—
	Bezirk Braunschweig.						
Kreis	Braunschweig	24	—	—			
„	Blankenburg	6	—	—			
„	Goslar	4	—	—	34	—	—
	Bezirk Mecklenburg.						
Kreis	Rostock	22	—	—			
„	Güstrow	33	—	—			
„	Schwerin	19	—	—			
„	Stavenhagen	10	10	—	84	10	—
	Bezirk Bernburg-Eisleben.						
Kreis	Bernburg	7	5	—			
„	Halle	16	—	—			
„	Bobersberg	1	—	—			
„	Dessau	2	—	—			
„	Naumburg	3	—	—			
	Latus	29	5	—	301	12	9

Gehülfen-Unterstützungs-Casse vom Jahre 1864.

Ausgabe.	₰	sgr	₰	₰	sgr	₰
Bezirk am Rhein.						
Pension an Schiffer in Essen	85	—	—	85	—	—
Bezirk Westphalen.						
Pension an Merten in Paderborn . . .	80	—	—	80	—	—
Bezirk Hannover.						
Pension an Diek in Schwarme	50	—	—	50	—	—
Bezirk Braunschweig.						
Vacat.						
Bezirk Mecklenburg.						
Vacat.						
Bezirk Bernburg-Eisleben.						
Vacat.						
Latus .	—	—	—	215	—	—

Gehülfen-Unterstützungs-Casse.

Einnahme.

	Thlr	sgr	₰	Thlr	sgr	₰
Transport .	29	5	—	301	12	9
Kreis Eisleben	14	—	—			
„ Eilenburg	3	—	—			
Ap. Werner in Dommitzsch zur Pensions-Casse	2	—	—	48	5	—
Bezirk Kurhessen.						
Kreis Hersfeld	4	—	—			
„ Hanau	18	15	8	22	15	8
Bezirk Thüringen.						
Kreis Altenburg	7	—	—			
„ Coburg	15	6	—			
„ Erfurt	15	—	—			
„ Gera	6	—	—			
„ Jena	6	12	—			
„ Saalfeld	8	—	—			
„ Sondershausen	8	4	—			
„ Weimar	10	—	—	75	22	—
Bezirk Sachsen.						
Kreis Dresden-Neustadt	96	10	—			
„ Dresden-Altstadt	10	20	—			
„ Freiberg	5	—	—			
„ Lausitz	13	15	—			
„ Grimma	15	1	—			
„ Leipzig	18	9	—			
„ Leipzig-Erzgebirge	10	—	—			
„ Voigtland	4	—	—	172	25	—
Bezirk der Marken.						
Kreis Königsberg	7	—	—			
„ Angermünde	8	5	—			
„ Frankfurt	1	10	—			
„ Arnswalde	1	10	8			
„ Berlin	219	—	—			
„ Charlottenburg	27	10	—			
„ Magdeburg	8	10	—			
„ Stendal	9	10	—	281	25	8
Bezirk Pommern.						
Kreis Stralsund	11	—	—			
„ Stettin	14	15	—	25	15	—
Latus .	—	—	—	928	1	1

General-Casse. **Ausgabe.**	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	—	—	—	215	—	—
Bezirk Kurhessen.						
Pension an Vogt in Nenndorf	100	—	—	100	—	—
Bezirk Thüringen.						
Vacat.						
Bezirk Sachsen.						
Pension an Schumann in Pottschappel .	50	—	—			
„ „ Graf in Cöln	50	—	—			
„ „ Ibener in Düben	85	—	—			
„ „ Hesse in Dresden	25	—	—			
„ „ Niedt in Chemnitz	30	—	—			
„ „ Ravenstein in Anger . . .	50	—	—			
„ „ Schellhorn in Frauenstein .	85	—	—	375	—	—
Bezirk der Marken.						
Pension an Crowecke in Schlawe . . .	80	—	—			
„ „ Stephan in Berlin	50	—	—			
„ „ Otto in Berlin	60	—	—			
Apotheker-Verein in Berlin	60	—	—	250	—	—
Bezirk Pommern.						
Vacat.						
Latus .	—	—	—	940	—	—

Gehülfen-Unterstützungs-Casse. **Einnahme.**	Thlr	sgr	₰	Thlr	sgr	₰
Transport .	—	—	—	928	1	1
Bezirk Preussen.						
Kreis Königsberg	6	—	—			
„ Angerburg	6	—	—			
„ Elbing	11	26	—	23	26	—
Bezirk Posen.						
Kreis Bromberg	16	—	—			
„ Posen	—	15	4	16	15	4
Bezirk Schlesien.						
Kreis Namslau	7	19	—			
„ Breslau	4	—	—			
„ Görlitz	10	—	—			
„ Creuzburg	2	—	—			
„ Neisse	3	20	—			
„ Grünberg	22	25	—			
„ Reichenbach	4	—	—	54	4	—
Bezirk Holstein.						
Kreis Altona	7	—	—			
„ Reinfeld	13	10	—	20	10	—
Kreis Lübeck.						
Kreis Lübeck	2	10	—	2	10	—
Summa .	—	—	—	1045	6	5
Beitrag der Vereins-Casse von 1387 Mitgl. vom Jahre 1864 à 15 Sgr.	—	—	—	693	15	—
Beitrag vom Jahre 1863 von 1 Mitgl. aus Kreis Emmerich	—	15	—			
19 Mitgl. aus Kreis Sondershausen à 15 Sgr.	9	15	—			
5 „ „ „ Schleswig à 15 Sgr. . .	2	15	—	12	15	—
Ferner: freiwillige Beiträge der Mitgl. des Kreises Sondershausen von 1863 . .	—	—	—	10	25	6
Beitrag des Erzgebirgischen Apotheker-Vereins	—	—	—	15	—	—
Summa .	—	—	—	1777	1	11

Digitized by Google

General-Casse. **Ausgabe.**	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	—	—	—	940	—	—
Bezirk Preussen.						
Pension an Neumann	50	—	—			
„ „ Albanus für 1863 Decbr. . .	5	—	—			
„ „ denselben für 1864	60	—	—	115	—	—
Bezirk Posen.						
Pension an Sturm in Pechlau	75	—	—			
„ „ Büge in Lobsens	60	—	—			
„ „ Elsner in Posen	50	—	—	185	—	—
Bezirk Schlesien.						
Pension an Braenert in Bischwitz . . .	80	—	—			
„ „ Otto in Sagan	15	—	—			
„ „ Müller in Krappitz	40	—	—	135	—	—
Bezirk Holstein.						
Pension an Diederich in Kellinghusen .	60	—	—	60	—	—
Kreis Lübeck. Vacat.						
Summa .	—	—	—	1435	—	—
Abschluss.						
Der Gehülfen-Unterstützungs-Casse sind von der General-Casse zu gewähren	—	—	—	1777	1	11
Hierauf sind bereits gezahlt	—	—	—	1435	—	—
Mithin sind noch zu zahlen . .	—	—	—	342	1	11

Vorstehende 342 Thlr. 2 Sgr. sind mir in Rehme am 9. März ausbezahlt.

Overbeck.

Abrechnung
der
Allgemeinen Unterstützungs-Casse pro 1864.

	Thlr	sgr	pf
Einnahme.			
I. Zinsen von 2325 Thlr Königl. Preuss. Staats-Schuldscheine à $3^1/_2$ Proc., 12 Monate	81	11	3
II. Rückprämie der Aachen-Münchener.........	555	28	—
Desgleichen der Colonia	—	20	—
III. Beiträge der Vereins-Mitglieder nach Anlage A.	87	24	3
Summa...	725	23	6
Ausgabe.			
I. Unterstützungen nach Anlage B.............	850	—	—
II. Porto und Schreibmaterial	3	23	6
Summa...	853	23	6
Die Rechnung schliesst ab mit einem Vorschuss des Rechnungsführers von...... 128 Thlr. Dazu der Vorschuss aus dem Jahre 1863 ad .... 11 „	139	—	—

Das Capital-Vermögen von 2325 Thlr ist in beiden Jahren unverändert geblieben.

Minden, den 1. April 1865.

Faber,
p. t. Rechnungsführer der
Allg. Unterstützungs-Casse.

Anlage A.

Verzeichniss der zur Allgemeinen Unterstützungs-Casse gezahlten freiwilligen Beiträge der Mitglieder im Jahre 1864.

	ℛ	sgr	ℛ	sgr
I. Bezirk am Rhein.				
Kreis Aachen.				
Von Hrn. Baumeister, Ap. in Inden . . .	1	—		
Kreis Elberfeld.				
Von Hrn. Schreiber, Ap. in Wald . . .	1	4	2	4
II. Bezirk Westphalen.				
Kreis Herford.				
Von Hrn. Dr. Otto Aschoff, Ap. in Herford	2	—		
Kreis Münster.				
Von den Herren:				
Wilms, Med.-Ass., Ap. in Münster	1	—		
Homann, Ap. in Nottuln	1	—		
Kreis Minden.				
Von Hrn. Faber, Ap. in Minden	1	—	5	—
III. Bezirk Hannover.				
Kreis Stade.				
Von den Herren:				
Dreves, Ap. in Zeven	1	—		
Hasselbach, Ap. in Dorum	1	—		
Kerstens Fr. Wwe., Ap. in Stade	1	—		
Ruge, Ap. in Neuhaus	1	—		
Kreis Harburg.				
Von den Herren:				
Wicke, Ap. in Tostedt	1	—		
Schultze, Ap. in Jork	1	—		
Kreis Oldenburg.				
Von den Herren:				
Münster, Ap. in Berne	1	—		
Hansmann, Ap. in Atens	1	—		
Müller, Ap. in Jever	1	—		
Kreis Hildesheim.				
Von den Herren:				
Löhr, Ap. in Bockenem	1	—		
Iffland, Ap. in Elze	1	—	11	—
Latus .	—	—	18	4

	ℛ	sgr	ℛ	sgr
Transport .	—	—	18	4
IV. Bezirk Braunschweig.				
Kreis Braunschweig.				
Von den Herren:				
Dr. Gerhard, Ap. in Wolfenbüttel	1	—		
Dr. Herzog, Ap. in Braunschweig	1	—		
Dr. Grote, Ap. das.	1	—		
Mackensen, Hof-Ap. das.	1	—		
Tiemann, Ap. das.	1	—		
Kreis Blankenburg.				
Von den Herren:				
Dannemann, Ap. in Fallersleben	1	—		
Schiller, Ap. in Parbstorff	—	15		
Kreis Goslar.				
Von Hrn. Sievers, Ap. in Salzgitter . . .	1	—	7	15
V. Bezirk Mecklenburg.				
Kreis Güstrow.				
Von den Herren:				
Böttger, Ap. in Sternberg	1	—		
Scheel, Ap. in Teterow	1	10		
Kreis Stavenhagen.				
Von den Herren:				
Schewen, Ap. in Malchin	1	—		
Riek, Ap. in Stavenhagen	1	—		
Fischer, Ap. in Friedland	1	—	5	10
VI. Bezirk Bernburg-Eisleben.				
Kreis Bernburg.				
Von den Herren:				
Dr. Bley, Med.-Rath, Ap. in Bernburg . .	1	—		
Georg Bley, Ap. das.	—	5		
Kreis Eilenburg.				
Von Hrn. Violet, Ap. in Annaburg . . .	2	—	3	5
VII. Bezirk Kurhessen.				
Kreis Hanau.				
Von den Herren:				
Zintgraff, Ap. in Schlüchtern	1	—		
Cöster, Ap. in Nenhoff	1	—		
Rullmann, Ap. in Fulda	1	—		
Dannenberg, Ap. das.	—	15¼		
Kranz, Ap. in Nauheim	1	—		
Beyer, Med.-Ass., Ap. in Hanau	1	—		
Saul, Droguist in Frankfurt a. M.	1	—		
Latus .	6	15¼	34	4

	ℛ	sgr	ℛ	sgr
Transport .	6	15¼	34	4
Kreis Corbach.				
Von den Herren:				
Kümmel, Ap. in Corbach	—	15		
König, Ap. in Adorf	—	15		
Waldschmidt, Ap. in Sachsenhausen . . .	—	15		
Sartorius, Ap. in Corbach	—	15		
Hasenkamp, Ap. in Frankenberg	—	15		
Schütz, Ap. in Wildungen	—	15		
Göllner, Ap. das.	—	15		
Dr. Henke, Hof-Ap. in Arolsen	—	15		
Weidemann, Ap. in Jessberg	—	15	11	¼
VIII. Bezirk Thüringen.				
Kreis Coburg.				
Von Hrn. Hoffmann, Ap. in Römhild . .	1	—		
Kreis Gera.				
Von Hrn. Haspelmacher, Ap. in Greiz . .	1	—		
Kreis Gotha.				
Von Hrn. Krüger, Ap. in Waltershausen .	1	—		
Kreis Sondershausen.				
Von Hrn. Forke, Ap. in Wernigerode . .	1	—	4	—
IX. Bezirk Sachsen.				
Kreis Dresden - Neustadt.				
Von Hrn. Vogel, Ap. in Dresden	5	—		
Kreis Dresden - Altstadt.				
Von den Herren:				
Legeler, Ap. in Stolpen	—	20		
Eder, Ap. in Dresden	1	—		
Huth, Ap. in Radeberg	1	—		
Kreis Leipzig.				
Von den Herren:				
John, Ap. in Leipzig	1	—		
Neubert, Ap. das.	1	—		
Täschner, Ap. das.	1	—		
Martens, Ap. das.	1	—		
Kreis Leipzig - Erzgebirge.				
Von den Herren:				
Gebauer, Ap. in Hohenstein	1	—		
Köhler, Ap. in Glauchau	1	—	13	20
X. Bezirk der Marken.				
Kreis Königsberg.				
Von den Herren:				
Grossmann, Ap. in Barnim	1	—		
Mylius, Ap. in Soldin	1	—		
Geiseler I., Ap. in Königsberg	1	—		
Latus .	3	—	62	24¼

	♂	sgr	♂	sgr
Transport .	3	—	62	24¼
Kreis Angermünde.				
Von den Herren:				
Weiss, Ap. in Strassburg	1	—		
Osterhold, Ap. in Fürstenwerder	—	15		
Bindemann, Ap. in Oderberg	1	—		
Heinrici, Ap. in Schwedt	1	—		
Bolle, Ap. in Angermünde	1	—		
Kreis Arnswalde.				
Von den Herren:				
Röstel, Ap. in Landsberg	2	—		
Mumme, Ap. in Friedeberg	1	—		
Zippel, Ap. in Arnswalde	1	—		
Kreis Charlottenburg.				
Von Hrn. Brauer, Ap. in Kyritz	1	20		
Kreis Magdeburg.				
Von Hrn. Schnökel, Ap. in Seehausen . .	1	—	14	5
XI. Bezirk Pommern.				
Kreis Stettin.				
Von den Herren:				
Köllner, Ap. in Stolpemünde	1	20		
Wolff, Ap. in Massow	1	15		
Hartmann, Ap. in Wangerin	1	—		
Kreis Stralsund.				
Von Hrn. Biel, Ap. in Greifswald	1	—	5	5
XII. Bezirk Preussen.				
Vacat.				
XIII. Bezirk Posen.				
Vacat.				
XIV. Bezirk Schlesien.				
Kreis Görlitz.				
Von den Herren:				
Fasold, Ap. in Nisky	1	—		
Hallgans, Ap. in Greiffenberg	—	20		
Staberow, Ap. in Görlitz	1	—		
Struve, Ap. das.	1	—		
Claussy, Ap. in Kupferberg	1	—		
Kreis Kreuzburg.				
Von Hrn. Ap. Finke in Krappitz	1	—	5	20
Summa .	—	—	87	24¼

Anlage B.

Gezahlte Unterstützungen im Jahre 1864.

No.		₰
1	Ernst, Wwe., in Berlin	20
2	Leonhard, Wwe., in Oeselse	30
3	Hecker, Wwe., in Cöln	20
4	Bernstein, Wwe., in Trier	20
5	Wirth'sche Kinder in Lichtenau	20
6	Schütte, Wwe., in Rotenburg	20
7	Koppel, Wwe., in Bederkesa	25
8	Bachmann, Wwe., in Neubrandenburg	20
9	Warnecke, Wwe., in Rehna	20
10	Schröder, Wwe., daselbst	20
11	Werner, Wwe., in Gerdauen	20
12	Bleisch, Wwe., in Breslau	30
13	Hellwich, Wwe., daselbst	30
14	Scholz, Wwe., daselbst	25
15	Knichala, Wwe., in Rauscha	15
16	Merenski, Wwe., in Breslau	30
17	Werkmeister, Wwe. in Paradies	20
18	Hendel, Wwe., in Reudnitz	20
19	König, Wwe., in Dresden	20
20	Lorenz, Wwe., daselbst	25
21	Schmidt, vormal. Apoth., in Frauenstein	25
22	Stolze, Wwe., in Treuen	20
23	Suppius, Wwe., in Markneuenkirchen	25
24	Gräger, vormal. Apoth., in Halle	50
25	Güterbock, Wwe., in Bibra	20
26	Schet, Wwe., in Ratibor	10
27	Sander, Wwe., in Ichtershausen	25
28	Hartmann, Wwe., in Stralsund	25
29	Senger, Fr. Apoth., in Neidenburg	10
30	Siebert, Fr. Apoth., in Dessau	20
31	Kirsten, Wwe., in Erfurt	25
32	Bath, Wwe., in Fürstenwalde	60
33	Heimbach, Amalie, in Berlin	40
34	Fubel, Wwe., daselbst	20
35	Oehmigke'sche Kinder in Potsdam	25
	Summa .	850

Abrechnung der Brandes-Wackenroder-Stiftung pro 1864.

I. Einnahme.

	Thlr	sg	₰	Belegte Capitalien Thlr	sg	₰	Baar Thlr	sg	₰
A. Bei Ablegung der Rechnung pro 1863 betrug das *Corpus bonorum*	—	—	—	3950	—	—	259	20	3
B. An zurückgezahlten Capitalien: Ausgelooste Preuss. Staats-Anleihe de 1852, Lit. D. No. 16249.	—	—	—	—	—	—	100	—	—
C. An Zinsen von 1000 Thlr Preuss. Staats-Anleihe v. 1853. 12 Mon. ...... à 4 Proc.	40	—	—						
900 „ Cöln-Mind. Prior.-Actien. 12 „ ...... à $4^1/_2$ „	40	15	—						
1000 „ „ „ 12 „ ...... à 4 „	40	—	—						
400 „ Lübecker Staats-Anleihe. 12 „ ...... à 4 „	16	—	—						
400 „ Preuss. Staats-Schuldscheine. 12 „ ...... à $3^1/_2$ „	14	—	—						
200 „ „ „ 9 „ ...... à $4^1/_2$ „	6	22	6						
200 „ Preuss. Staats-Anleihe de 1852. 6 „ ...... à 4 „	4	—	—						
50 „ Braunschw. Landesschuldverschr. 12 „ ...... à 4 „	2	—	—	—	—	—	163	7	6
D. An Beiträgen: Directe Beiträge	20	15	—						
Erlös aus dem Verkauf der Bilder des Dr. Bley	1	4	—						
Coursdifferenz beim Ankauf von 2 Preuss. Staats-Anleihe zu $96^1/_2$ und 98.	5	15	—	—	—	—	27	4	—
E. Im Laufe des Jahres 1864 wurden belegt laut Ausgabe A.	—	—	—	200	—	—	—	—	—
				4150	—	—	550	1	9

II. Ausgabe.

					Belegte Capitalien.			Baar.		
		ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰
A. An ausgeliehenen Capitalien: Preuss. Staats-Anleihe de 1852, Lit. D. No. 6689 und 14374 à 4 %		200	—	—						
B. Verschiedene Ausgaben:										
Stipendium an Hrn. Ferd. Kurth aus Berlin	30 ℛ — sgr — ₰									
„ „ „ Wilh. Richter aus Altherzberg	30 „ — „ — „									
„ „ „ Otto Barth aus Dresden	30 „ — „ — „									
„ „ „ Kuno Frisch aus Dresden	30 „ — „ — „									
„ „ „ Carl Weibhold aus Freiberg	30 „ — „ — „									
Fällige Zinsen bei Ankauf der Preuss. Staats-Anleihe	2 „ 26 „ — „									
Besorgung neuer Coupons zu 500 ℛ von Cöln-Mind. Priorit.-Actien etc.	— „ 27 „ 5 „									
Porto für Geld- und Actien-Sendungen	1 „ 6 „ 6 „	154	29	11	—	—	—	354	29	11
C. An eingegangenen Capitalien, laut Einnahme B.		—	—	—	100	—	—	—	—	—
					4050	—	—	195	1	10

Dr. C. Herzog.

Revidirt und richtig befunden.

Oeynhausen, den 7. Mai 1865.

Faber,
Cassen-Director.

Abrechnung der Müller'schen Stiftung pro 1864.

				Belegte Capitalien.			Baar.		
	ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰
Einnahme.									
A. Bei Ablegung der Rechnung pro 1863 betrug das *Corpus bonorum*	—	—	—	1008	15	—	27	14	6
B. Zinsen von 6500 Fr. Oestr. Prior.-Obligat. 12 Monate. .... 195 Fr.	—	—	—	—	—	—	52	—	—
				1008	15	—	79	14	6
Ausgabe.									
Verschiedene Ausgaben:									
An Herrn Medicinalrath Dr. Müller in Berlin	25	—	—						
„ Denselben	50	—	—						
Porto für 4 Briefe und Geld	—	15	6				75	15	6
Bestand	—	—	—	1008	15	—	3	29	—

Dr. C. Herzog.

Revidirt und richtig befunden. Oeynhausen, den 7. Mai 1865.

Faber,
Cassen-Director.

Abrechnung über die Dr. Meurer-Stiftung vom 1. April 1864 bis ult. März 1865.

				Belegte Capitalien.			Baar.		
	Thlr	sg	₰	Thlr	sg	₰	Thlr	sg	₰
Einnahme.									
A. Bei Ablegung der Rechnung für 18$^{63}/_{64}$ betrug das *Corpus bonorum*...........	—	—	—	425	—	—	20	14	—
B. An Zinsen von 600 fl. Oestreich. National-Anleihe. 12 Monate. 5 Proc.......	19	7	5						
C. „ „ 25 Thlr Sächs. erbl. Pfandbrief. 12 „ 4 „	1	—	—						
D. Beitrag des Herrn Apotheker Legler in Stolpen..............................	—	10	—	—	—	—	20	17	5
							41	1	5
Ausgabe.									
A. Für Ankauf der Lehrlingspreise .... 14 Thlr 20 sgr — ₰									
B. „ Porto und Emballage............................ — „ 5 „ — „	14	25	—	—	—	—	14	25	—
Bestand........	—	—	—	425	—	—	26	6	5

Dr. Friedrich Meurer.

Einladung

zu der

41sten Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte.

Die 1822 zu Leipzig gegründete Gesellschaft der deutschen Naturforscher und Aerzte hat auf der im verflossenen Jahr zu Hannover abgehaltenen 40sten Versammlung zum diesjährigen Versammlungsort die freie Stadt Frankfurt a. M. gewählt, und die Unterzeichneten mit der Geschäftsführung betraut. Wir beehren uns daher, die deutschen und ausländischen Naturforscher und Aerzte, so wie die Freunde der Naturwissenschaften zu dieser Versammlung, welche Montag den 17. September beginnen und Samstag den 22. September endigen wird, hiermit freundlichst einzuladen. Das Aufnahme-Büreau wird von Sonntag den 16. September an im Saalbau in der Junghofstrasse geöffnet und im Stande sein, den Ankommenden alle erforderliche Auskunft zu ertheilen. Da die Versammlung voraussichtlich zahlreich besucht werden wird, so wird eine vorausgehende schriftliche Anmeldung der Besuchenden bei einem der Unterzeichneten nicht zu umgehen sein.

Frankfurt a. M., im März 1866.

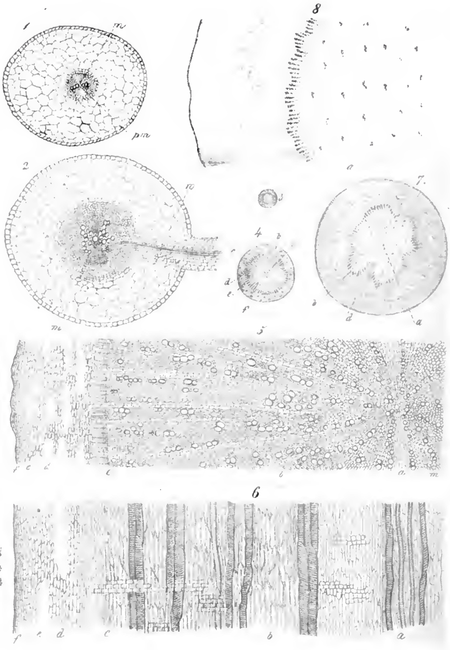
Herm. v. Meyer, erster Geschäftsführer. Dr. med. **Spiess sen.**, zweiter Geschäftsführer.

☞ Die 41ste Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte, zu der von uns auf die Tage vom 17. bis 22. September eingeladen worden war, wird, in Anbetracht der politischen Verhältnisse, dieses Jahr nicht stattfinden.

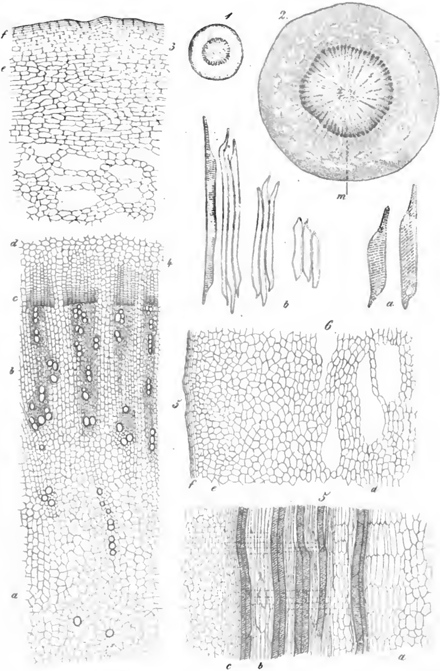
Frankfurt a. M., im Juni 1866.

Herm. v. Meyer, erster Geschäftsführer. *Dr. med. Spiess sen.*, zweiter Geschäftsführer.

Digitized by Google



Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06441 4629

Digitized by Google